

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE SULFURO DE HIDRÓGENO A AZUFRE ELEMENTAL SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

M^a DOLORES SORIANO RODRÍGUEZ

Dirigida por:

Prof. JOSÉ MANUEL LÓPEZ NIETO

VALENCIA, 2011

**OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE SULFURO DE
HIDRÓGENO A AZUFRE ELEMENTAL SOBRE CATALIZADORES
BASADOS EN ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN**

MEMORIA

Presentada por:

M^a DOLORES SORIANO RODRÍGUEZ

Dirigida por:

Prof. JOSÉ MANUEL LÓPEZ NIETO

Para optar al título de:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)

VALENCIA, 2011

Agradecimientos/ Agraïments

Después de mucho esfuerzo y dedicación en el desarrollo y elaboración de esta tesis doctoral, lo último que me queda es expresar mi agradecimiento a todas las personas que han hecho posible que haya llegado hasta aquí.

En primer lugar, al Prof. Avelino Corma, director del ITQ y a la Dra. Amparo Mifsud, gerente del mismo, por darme la oportunidad de realizar mi tesis doctoral en este Instituto ya hace casi cinco años, y por el apoyo y confianza durante todo este tiempo.

Mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, el Prof. José Manuel López Nieto, por darme la oportunidad y toda su confianza para la realización de esta tesis. Además debo agradecer su dedicación, su motivación y su interés por contagiar todo el entusiasmo que él tiene a la investigación. Gracias por abrirme el camino de la investigación.

Agradecer a todo el personal investigador que siempre ha estado dispuesto a ayudarme en cualquier momento, en especial a Jaime Primo (tutor de esta tesis en el Departamento de Química), a Vicente Fornés, Fernando Rey, Teresa Blasco, Patricia Concepción, Pablo Botella y Benjamín Solsona (por enseñarme a hacer síntesis), Cristina Martínez, Ximo, Enrique Rodríguez (por su ayuda), Juan Pedro Holgado y Alfonso Caballero (por acogerme en Sevilla durante mi corta estancia).

Quiero expresar también mi agradecimiento al Prof. Fabrizio Cavani, de la Universidad de Bolonia, por abrirme su laboratorio, por su amabilidad y disponibilidad durante mi estancia. También quiero agradecer a Stefania, Cristian, Stefano, Silvia, Federico, Francesca, Caterina, Rosa, Viola y Teresa por hacerme la estancia en Bolonia inolvidable. *Grazie mille!*

Al personal de administración por ayudarme a que todos los tramites sean más fáciles. A M^a Jesús, por su disponibilidad y su alegría en la biblioteca. A la gente de taller e informática que siempre habéis estado ahí. A la gente de caracterización por su paciencia y predisposición en cualquier momento. En especial quiero agradecer a Adelina (por tantas horas juntas en el cuartito negro), a Xusa, Fani, Maribel, Rosa y M^a Amparo. Sin todos vosotros parte de este trabajo de investigación no hubiese sido realizado.

Y sobretodo a mis compañeros, Fran (por todo lo que me has enseñado), a Selene (juntas empezamos hace muchos años y hemos seguido juntas), a Amada (por tantos momentos de risas), a Segundo (con él que he compartido poco tiempo). Agradecer a toda la gente con la que he compartido grandes momentos, Víctor, Rut, Imma, Javi, Salva, Natalia, Isi, Ernest, Roberto, Eva, Olga, Noemí, Susi, María, Esther, Aroa, Diego, Tere, Yannick (por aguantarme todos estos años), Miguel, Cristina I, Eva (por su dulzura desde el primer día que llegue), Vicente Vert (por todos los momentos de papeleos), Pedro, Manolo M., Gonzalo, Ángel, Carlos, Manu, Andrés, Raúl, Estefanía, Javi N., Victoria, Saray.

En especial quiero agradecer a mis chic@s que han estado conmigo en todo momento: Amparo F. (por saber escuchar), Amparo M. (por tantos momentos juntas en el gym y en la piscina), Elena (por su risa en el laboratorio), Belén (por estar siempre dispuesta a ayudarme), Teresa y Rebe (por vuestras alegrías), Tania e Inés (gracias a las 2 por guiarme en los pasos a seguir para realizar esta tesis y por el cariño durante estos años), Aarón (por ser un buen amigo), Manolo H. (por ser como eres, ya que en el fondo, aunque nadie lo crea, tienes tu parte buena y eres un buen amigo) y especialmente a Cris (por ser tan buena amiga, porque cuando llegue aquí ya estaba ella y siempre ha estado a mi lado...*ho hem aconseguit!*).

A les meues amigues de tota la vida, amb les quals he compartit molts moments des que vam començar l'escola i les que m'han recolzat sempre. Gracies per estar sempre que vos he necessitat.

Finalment, vull agrair a la meua família, que sempre m'ha recolzat en tot el que he volgut fer i m'han animat a acabar aquest treball en tot moment. Especialment als meus pares, José i Loli, per el seu esforç per aconseguir que els seus fills aconseguisquen el que volen, i al meu germà, per el seu recolzament en tot moment.

Especialment a Paco, perquè ell va ser qui hem motiva a començar la tesis. Sense la seua ajuda, motivació i comprensió aquest treball no haguera pogut ser possible. Gracies amor, per estar sempre al meu costat i per comprendre les meues absències i per tot l'afecte que m'has donat tots aquests anys. Et vull.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 CATÁLISIS	3
1.1.1 Catálisis medioambiental.....	5
1.2 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	6
1.2.1 Principales contaminantes atmosféricos	8
1.2.2 Origen de los contaminantes	9
1.3 CONTAMINACIÓN DEL AIRE POR COMPUESTOS DE AZUFRE	12
1.3.1 Origen de los compuestos de azufre	13
1.3.2 Efectos nocivos de los compuestos de azufre	13
1.3.3 Evolución de las emisiones de SO ₂ a la atmósfera	15
1.4 PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE H₂S	17
1.4.1 Proceso Claus	18
1.5 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LOS GASES DE COLA	22
1.5.1 Procesos por debajo del punto de rocío “sub-dew-point processes”	23
1.5.2 Procesos de reciclado de H ₂ S.....	26
1.5.3 Procesos de oxidación catalítica selectiva	30
1.5.3.1 Proceso BSR/Selectox	31
1.5.3.2 Proceso MODOP “Mobil direct-oxidation process”	32
1.5.3.3 Proceso SuperClaus.....	33
1.6 OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA.....	35
1.7 OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE SULFURO DE HIDRÓGENO	38
1.7.1 Catalizadores.....	40
1.7.1.1 Catalizadores de vanadio soportados	42

1.7.1.2 Óxidos mixtos de vanadio	45
1.7.2 Desactivación del catalizador	48
1.7.3 Variables de reacción	50
1.7.4 Cinética y mecanismos de reacción para la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental	53
1.8 OBJETIVOS	56
BIBLIOGRAFÍA	58
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	63
2.1 REACTIVOS UTILIZADOS	65
2.1.1 Gases.....	65
2.1.2 Líquidos.....	65
2.1.3 Sólidos.....	66
2.2 PRERARACIÓN DE CATALIZADORES.....	67
2.2.1 Preparación de catalizadores de vanadio soportados	67
2.2.1.1 Soportes utilizados.....	67
2.2.1.2 Preparación de catalizadores soportados mediante impregnación húmeda.....	68
2.2.2 Preparación de catalizadores de vanadio promovidos con metales alcalinos....	68
2.2.3 Preparación de catalizadores bronce de vanadio, V_4O_9	69
2.2.4 Preparación de catalizadores bronce de molibdeno y/ó tungsteno con vanadio	70
2.2.4.1 Bronce ortorrómbico (OTB)	70
2.2.4.2 Bronce hexagonal (HTB).....	70
2.2.4.3 Bronce tetragonal (TTB).....	72
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICAS	72

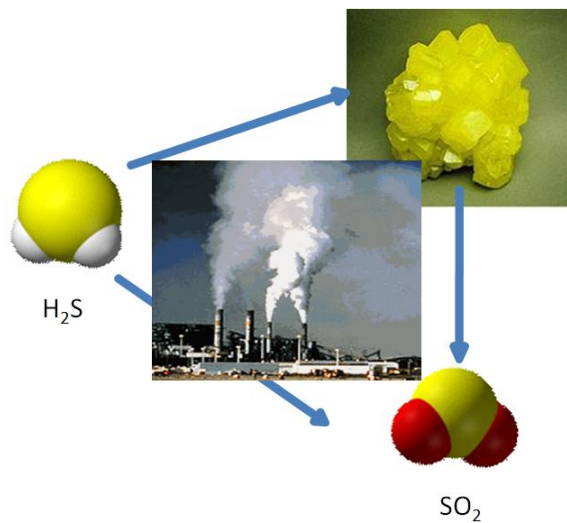
2.3.1. Análisis químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES).	73
2.3.2 Adsorción de nitrógeno	73
2.3.3. Difracción de rayos X en polvo (XRD).....	74
2.3.4 Técnicas de temperatura programada	75
2.3.4.1 Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR)	75
2.3.4.2. Desorción a temperatura programada (NH ₃ -TPD)	77
2.3.5. Análisis termogravimétrico (TG-DTA)	78
2.3.6. Técnicas de microscopía electrónica	79
2.3.6.1. Microscopía electrónico de barrido (SEM).....	79
2.3.6.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	80
2.3.7. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR UV-vis).....	81
2.3.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	81
2.3.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	82
2.3.9.1 Medidas de acidez	83
2.3.10. Espectroscopía laser-Raman (LRS)	84
2.3.11. Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS)	86
2.4. ENSAYOS CATALÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN DE H₂S.....	91
2.4.1. Sistema de reacción	91
2.4.2. Procedimiento experimental en los ensayos catalítico	93
2.4.2.1 Carga del reactor	93
2.4.2.2 Ensayo catalítico	93
2.4.2.3 Análisis e identificación de los productos de reacción.....	95
2.4.3 Cálculos y parámetros descriptores de las propiedades catalíticas.....	98
2.5 ENSAYOS CATALITICOS PARA LA DESHIDRATACIÓN OXIDATIVA DEL GLICEROL.....	99

2.5.1 Sistema de reacción	99
2.5.2 Cálculos y parámetros descriptores de las propiedades catalíticas.....	101
BIBLIOGRAFÍA	103
3. OXIDACIÓN PARCIAL DE H₂S SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO	105
3.1 INTRODUCCIÓN.....	107
3.2 ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE H₂S CON CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO SOPORTADO	115
3.2.1 Estudio de la influencia del soporte.....	115
3.2.1.1 Caracterización de los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado...	115
3.2.1.2 Actividad catalítica	122
3.2.1.3 Caracterización de los catalizadores después de ser usados en reacción.....	126
3.2.2 Estudio de la influencia del contenido de vanadio	129
3.2.2.1 Caracterización de los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado...	130
a) Catalizadores de vanadio soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	130
b) Catalizadores de vanadio soportados sobre PPH	133
3.2.2.2 Actividad catalítica para la oxidación parcial de H ₂ S.....	140
a) Catalizadores de vanadio soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	140
b) Catalizadores de vanadio soportados sobre PPH	143
3.2.2.3 Caracterización de los catalizadores después de ser usados en reacción.....	144
a) Catalizadores de vanadio soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	145
b) Catalizadores de vanadio soportados sobre PPH	146
3.2.3 Influencia de las condiciones de reacción	150
3.2.4 Discusión	154
3.3 ESTUDIO DE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO PARCIALMENTE REDUCIDOS Y/O PROMOVIDOS CON METALES ALCALINOS	157
3.3.1. Estudio de óxidos de vanadio parcialmente reducido: V ₄ O ₉	157

3.3.1.1 Consideraciones generales	157
3.3.1.2 Síntesis de materiales	159
3.3.1.2.1. Reducción del V_2O_5 con sulfuro de hidrógeno	159
3.3.1.2.1. Reducción del V_2O_5 con alcoholes	160
3.3.1.3 Discusión	165
3.3.2 Catalizadores de óxido de vanadio promovidos con alcalinos	167
3.3.2.1 Estudio de la influencia del metal alcalino	167
3.3.2.2 Estudio de la influencia del contenido de sodio en el catalizador	172
3.3.2.3 Discusión	178
BIBLIOGRAFÍA	181
4. ESTUDIOS <i>IN-SITU</i> Y <i>OPERANDO</i>: XAS Y RAMAN PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE H_2S	187
4.1 CONSIDERACIONES PREVIAS	189
4.2 Estudio mediante espectroscopía Raman.....	190
4.2.1 Estudio de los catalizadores en condiciones de reacción	191
4.2.2 Estudio de reducción-reoxidación	197
4.3 Estudio mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)	202
4.3.1 Estudio de los catalizadores en condiciones de reacción	204
4.3.2 Estudio de la estabilidad del V_4O_9 in-situ	215
4.4 Discusión de resultados	218
BIBLIOGRAFÍA	225
5. SÍNTESIS Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE BRONCES DE Mo Y/O W CON VANADIO ..	229
5.1 INTRODUCCIÓN.....	231
5.1.1 Bronces de óxidos metálicos.....	231

5.1.1.1 Bronces de óxidos metálicos como catalizadores para la oxidación de hidrocarburos	237
5.1.1.2 Estructuras de los bronce de óxidos metálicos de Mo/W-V-X	238
5.2 ÓXIDOS MIXTOS MO-V-X	241
5.1.2 Consideraciones generales	241
5.2.2 Resultados y discusión	242
5.2.2.1 Caracterización físico-química de los materiales	242
5.2.2.2 Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno	247
5.2.2.3 Caracterización físico-química de los materiales después de ser empleados en la oxidación de H ₂ S	249
5.2.2.4 Discusión	253
5.3 ESTUDIO SOBRE LA SUSTITUCIÓN TOTAL O PARCIAL DE Mo POR W EN LOS CATALIZADORES Mo-V-X CON ESTRUCTURA TTB	255
5.3.1 Consideraciones generales	255
5.3.2 Resultados y discusión	255
5.3.2.1 Caracterización físico-química de los materiales	255
5.3.2.2 Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno	259
5.3.2.3 Caracterización físico-química de los catalizadores usados	262
5.3.2.4 Discusión	265
5.4 ÓXIDOS MIXTOS DE WOLFRAMIO CON ESTRUCTURA HEXAGONAL.....	266
5.4.1 Consideraciones previas	266
5.4.2 Resultados y discusión	268
5.4.2.1 Caracterización físico-química de los materiales	268
5.4.2.2 Oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno	285
5.4.2.3 Discusión	290

5.5 BRONCES DE WOLFRAMIO PARA LA DESHIDRATACIÓN OXIDATIVA DEL GLICEROL EN ÁCIDO ACRÍLICO	292
5.5.1 Introducción.....	292
5.5.2 Resultados y discusiones	294
5.5.2.1 Deshidratación del glicerol en acroleína con WO ₃ -hexagonal	294
5.5.2.2 Deshidratación oxidativa del glicerol en ácido acrílico sobre óxidos mixtos de W-V	297
5.5.2.3 Discusión	302
BIBLIOGRAFÍA	304
6. CONCLUSIONES GENERALES	309
GENERAL REMARKS.....	317
ANEXO I: ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	323
ANEXO II: RESUMEN-ABSTRACT-RESUM	341
ANEXO III: CURRICULUM OBTENIDO DURANTE EL PERÍODO DE TESIS DOCTORAL	349



1. INTRODUCCIÓN

1.1 CATÁLISIS

En 1835, a partir de la recopilación de varios resultados publicados por diferentes científicos, J.J. Berzelius definió por primera vez un catalizador como “una sustancia cuya mera presencia induce reacciones químicas que de otro modo no tendrían lugar” [1].

Actualmente, un catalizador se define como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química reaccionando, regenerándose y que puede ser recuperado al final de la reacción (luego no se consume). Es parte del sistema de reacción pero ésta se puede llevar a cabo sin él. Si en lugar de aumentar la velocidad de reacción la retarda se llama inhibidor. La función básica del catalizador es por lo tanto acelerar una reacción al involucrar una serie de pasos elementales con cinéticas más favorables que aquellas que existen en su ausencia para ir de reactivos a productos.

La utilización de catalizadores para acelerar reacciones químicas representa una tecnología de gran interés científico y económico, no sólo si se considera el ahorro energético y de tiempo que introduce, sino también porque permite reducir de manera significativa la generación de subproductos de reacción no deseados y, en consecuencia, reducir el impacto medioambiental de las actividades industriales relacionadas. En particular, la utilización de catalizadores heterogéneos activos, selectivos, estables, regenerables y recuperables, representa una solución de futuro clave para la obtención de productos químicos, petroquímicos y de química fina de una manera rentable y sostenible [2].

Los procesos catalíticos se llevan aplicando desde la antigüedad. Los primeros catalizadores empleados de forma consciente fueron fermentos o enzimas, como en la fermentación del vino, posiblemente la reacción catalítica más antigua del mundo en la que la enzima zimasa transforma selectivamente los azúcares en alcohol. Aunque no fue hasta principios del siglo XIX cuando ya hubo una generalización de los hechos relacionados con la catálisis:

Thenard (1812) observó la descomposición espontánea del agua oxigenada al incorporar polvos metálicos.

Sir Humphry Davy (1817) informó de que un hilo de platino en contacto con alcohol se ponía incandescente, a la vez que simultáneamente aparecía ácido acético.

En 1831 se encuentra la primera patente para la oxidación de SO_2 catalizada por una esponja de platino.

En 1915, comienza la explotación industrial del proceso de síntesis de amoníaco descubierto por Haber, empleando hierro como catalizador.

En 1920 aparece el primer libro de catálisis escrito por Paul Sabatier y que de alguna manera fue la punta del iceberg de la serie de conocimientos y aplicaciones futuras.

Alrededor de los años 40, del siglo pasado, durante la 2ª Guerra Mundial, comienza la explotación generalizada de los recursos petrolíferos. El crecimiento de esta industria en esos años estuvo ligado fundamentalmente al desarrollo de catalizadores que produjeran la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas. Este tipo de catalizadores, que se han mejorado a lo largo del tiempo, siguen siendo actualmente de importancia clave en la industria del refino de petróleo.

Actualmente, la catálisis es uno de los campos más relevantes de la Química, debido a que el 80% de los procesos químicos industriales requieren de la presencia de un catalizador. Además hemos de tener en cuenta su importancia en la disminución (directa o indirecta) de la contaminación. Vivimos en un mundo en el que necesitamos obtener los mejores productos con los menores costes; un mundo en el que la dependencia del petróleo y la cada vez más patente escasez de éste, hace que sea necesario rediseñar prácticamente la totalidad de los procesos catalíticos para un mejor aprovechamiento del mismo. Una de las mejores alternativas existentes consiste en el diseño de nuevos catalizadores que deben modificar las condiciones de operación para que se abaraten los costes de los procesos. Asimismo, los niveles de contaminación mundial han llegado a máximos históricos. Es por esto que, en la actualidad está ampliamente aceptado que la catálisis es fundamental para que podamos reducir los niveles actuales de contaminación.

1.1.1 Catálisis medioambiental

Actualmente muchos de los procesos catalíticos empleados por las industrias no sólo mejoran la calidad de sus productos, sino que deben ajustarse a normativas medioambientales, que exigen una disminución drástica de los niveles de contaminantes (residuos, vertidos y emisiones).

Es ya una realidad, reconocida por todo el mundo, el gran problema medioambiental al que nos enfrentamos con las emisiones de gases a la atmósfera. Es de tal índole que, en 1997 se acordó el Protocolo de Kyoto del Convenio Marco sobre Cambio Climático de la ONU (UNFCCC) [3]. Las sustancias consideradas en el Anexo A del mismo, son seis gases o grupos de gases con efecto directo sobre el calentamiento atmosférico. Estos son los siguientes: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorocarburos (HFC), perfluorocarbonos (PFC), y hexafluoruro de azufre (SF_6). Adicionalmente, se presentan las emisiones estimadas de gases con efecto indirecto sobre el calentamiento atmosférico como los óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles no metálicos (COVNM), que se obtienen en la industria de transformación de la madera, industrias químicas, etc. Otros tipos de agentes contaminantes son aquellos que se emiten como gases pero que van acompañados de partículas que, según el tamaño, pueden clasificarse en: sedimentables ($> 30 \mu\text{m}$), partículas en suspensión ($< 30 \mu\text{m}$), partículas respirables ($< 10 \mu\text{m}$), o humos ($< 1 \mu\text{m}$), además de los oxidantes fotoquímicos (O_3 , peróxidos, aldehídos), y los óxidos de azufre (SO_x) [3, 4]. Por este motivo, la catálisis medioambiental ha crecido de forma constante durante los últimos años. Las áreas de investigación también han ido creciendo ampliamente. Así actualmente, la catálisis medioambiental desempeña un papel clave en la química catalítica y es una herramienta que permite una producción sostenible y conduce a la mejora de la calidad de vida, la salud y el medio ambiente [5].

La catálisis medioambiental engloba aquellos procesos químicos, que emplean catalizadores, y que están diseñados para controlar las emisiones de compuestos químicos ambientalmente inaceptables. Este término también abarca la aplicación de catalizadores

para la minimización de residuos, así como de nuevas rutas catalíticas para la producción de productos químicos de valor añadido sin la generación de agentes contaminantes [6].

La catálisis ha supuesto una fuerza impulsora para multitud de procesos medioambientales. Hoy en día, cuando las previsiones indican una alta contaminación atmosférica, la catálisis continuará luchando por encontrar vías alternativas en las cuales sea posible disminuir los altos niveles de contaminación actual.

1.2 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La degradación del medio ambiente debida a la actitud adoptada durante el último siglo por el hombre hacia la naturaleza, ha dado lugar a uno de los principales problemas que la Humanidad tiene planteado en la actualidad, la contaminación.

La contaminación atmosférica se define como “la presencia en el aire de sustancias o formas de energía que alteran su calidad, de modo que implique riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza” [7].

De acuerdo con esta definición, un contaminante no es una sustancia extraña a la composición habitual del aire, sino aquella que se encuentre en una proporción tal que pueda afectar de alguna manera al hombre o a los seres vivos.

Existen numerosas clasificaciones sobre contaminantes atmosféricos, dependiendo de lo que se pretende estudiar. Así, se pueden encontrar clasificaciones según su naturaleza, según su formación, según su tiempo de residencia en la atmósfera, según su estado de agregación e incluso clasificaciones desde el punto de vista legal.

Atendiendo a la clasificación de los contaminantes según su origen, éstos pueden clasificarse como primarios y secundarios [8] (Fig. 1.1).

Los contaminantes primarios son aquellos que son vertidos directamente a la atmósfera modificando y alterando la composición de la misma. Entre los contaminantes primarios más frecuentes se encuentran: aerosoles, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos y metales tóxicos. Además de estas sustancias, en la atmósfera se encuentran una serie de contaminantes que se presentan más raramente,

pero que pueden producir efectos negativos sobre determinadas zonas por ser su emisión a la atmósfera muy localizada, como los compuestos halogenados, sustancias radiactivas, etc.

Los contaminantes atmosféricos secundarios son aquellos que no se vierten directamente a la atmósfera desde los focos emisores, sino que se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en el seno de la misma. Entre ellos se encuentran el H_2SO_4 , el HNO_3 , el ozono, etc.

Las principales alteraciones atmosféricas producidas por los contaminantes secundarios son la contaminación fotoquímica, la lluvia ácida y la disminución del espesor de la capa de ozono.

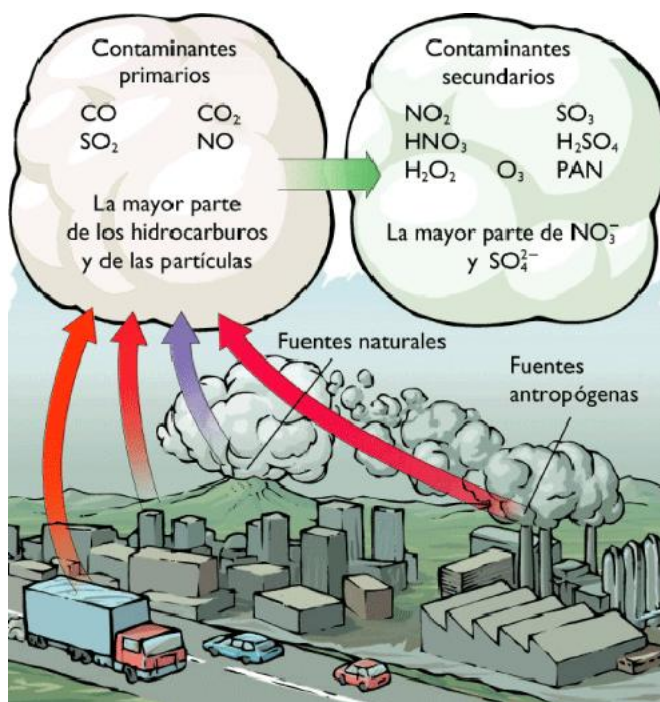


Figura 1.1: Clasificación de los contaminantes atmosféricos más importantes y sus principales fuentes.

1.2.1 Principales contaminantes atmosféricos

Los principales contaminantes atmosféricos son [8]:

Óxidos de azufre (SO_x): Se encuentra mayoritariamente en forma de SO_2 y en mucha menor medida en forma de SO_3 . El SO_2 se puede combinar fácilmente con el agua de la atmósfera dando lugar al ácido sulfúrico que es responsable de la lluvia ácida.

Óxidos de nitrógeno (NO_x): Los óxidos de nitrógeno más peligrosos son dos: el NO y el NO_2 . A partir del NO_2 se forma en la atmósfera el ácido nítrico que es absorbido por las gotas de agua formando HNO_3 y precipitando en forma de lluvia ácida. El NO participa activamente en las reacciones atmosféricas causantes del "smog fotoquímico".

Monóxido de carbono (CO): El CO se combina en la atmósfera con el oxígeno generando el dióxido de carbono. Alrededor del 90% del CO presente en la atmósfera se forma de manera natural por oxidación fotoquímica del metano (CH_4).

Ozono: El O_3 a nivel terrestre, conocido como ozono troposférico, es un importante contaminante que tiene efectos perjudiciales sobre la salud. El ozono es un contaminante secundario, se sintetiza en la troposfera a partir de otros compuestos, favorecido por la presencia de luz solar, siendo sus precursores más importantes los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles.

Partículas en suspensión (aerosoles): Son aquellas partículas presentes en el aire de tamaño suficientemente reducido como para que no se depositen demasiado rápido sobre la superficie.

Compuestos orgánicos volátiles (COVs): Este grupo incluye compuestos como el metano (CH_4), hidrocarburos, CFCs, etc. Tienen una relativa baja reactividad, pero en presencia de luz y óxidos de nitrógeno reaccionan para formar oxidantes fotoquímicos, especialmente ozono, interviniendo en las reacciones que originan el "smog" fotoquímico.

1.2.2 Origen de los contaminantes

Las fuentes de contaminación atmosférica pueden clasificarse en dos grupos: naturales y antropogénicas [9, 10]. En el primer caso la presencia de contaminantes se debe a causas naturales, mientras que en el segundo tiene su origen en las actividades del hombre. Con frecuencia, los contaminantes naturales aparecen en cantidades mayores que los productos generados por la actividad humana, los llamados contaminantes antropogénicos. Sin embargo, los contaminantes antropogénicos presentan la amenaza más significativa a largo plazo para la biosfera.

Las emisiones primarias originadas por los focos naturales (Tabla 1.1) provienen fundamentalmente de los volcanes, incendios forestales y descomposición de la materia orgánica en el suelo y en los océanos [11].

Tabla 1.1. Fuentes naturales de contaminantes.

Fuente	Contaminante
Volcanes	SO _x , partículas
Fuegos forestales	CO, CO ₂ , NO _x , partículas
Vendavales	Partículas
Plantas vivas	Hidrocarburos
Plantas en descomposición	Metano, sulfuro de hidrógeno
Suelo	Partículas
Mar	Partículas de sal

Los principales focos de contaminación atmosférica de origen antropogénico son las chimeneas de las instalaciones de combustión para generación de calor y energía eléctrica, los tubos de escape de los vehículos automóviles y los procesos industriales.

Combustiones para la generación de energía

Entre las distintas fuentes de contaminación atmosférica de origen industrial, la combustión para la generación de energía ocupa un lugar importante, tanto por la

cantidad como por los tipos de contaminantes emitidos. En concreto cabe destacar las centrales térmicas empleadas para la producción de electricidad.

La producción de contaminantes depende en gran medida de la calidad del combustible empleado (carbón, gas natural, fuel-oil) y, en especial, de las proporciones de azufre y cenizas contenidas en el mismo. Además debemos también tener en cuenta el tipo de proceso de combustión empleado [12].

Durante el proceso de combustión se libera a la atmósfera el azufre que contiene el combustible en forma de dióxido de azufre, junto con otros contaminantes como óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono y una gran variedad de sustancias. Además, cuando se utiliza como combustible el carbón, se emiten también abundantes partículas finas, que pueden ser trasladadas a grandes distancias por el efecto del viento.

El gas natural, sin embargo es el combustible más limpio de los actualmente utilizados, siendo la producción de contaminantes muy baja respecto a los otros combustibles.

Contaminantes emitidos por los vehículos automóviles

En las últimas décadas, el automóvil ha aparecido de forma masiva en las ciudades, contribuyendo a incrementar los problemas de contaminación atmosférica como consecuencia de los gases que se emiten por los tubos de escape. Los principales contaminantes emitidos por los automóviles son: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV) y aerosoles [13, 14].

Todos los vehículos no emiten todos los tipos de contaminantes ni estos están en las mismas proporciones. En efecto, el impacto medioambiental dependerá del tipo de motor que se utilice. Los vehículos que emplean gasolina como carburante emiten principalmente monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, mientras que, los principales contaminantes emitidos por los vehículos que utilizan motores de ciclo diesel son partículas sólidas (en forma de hollín que da lugar a los humos negros), hidrocarburos no quemados, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre (procedente del azufre contenido en el combustible).

Contaminantes emitidos por la industria

La contaminación de origen industrial se caracteriza por la gran cantidad de contaminantes producidos en las distintas fases de los procesos industriales y por la variedad de los mismos. Por otra parte, en los focos de emisión industriales se suelen combinar las emisiones puntuales, fácilmente controlables, con emisiones difusas de difícil control.

Los tipos de contaminantes producidos por los focos industriales dependen fundamentalmente del tipo de proceso de producción empleado, de la tecnología utilizada y de las materias primas usadas. Las actividades industriales que producen contaminantes atmosféricos son muy variadas, pero los principales focos están en los procesos productivos utilizados en las industrias básicas [12, 14].

Entre los sectores que dan lugar a la mayor emisión de contaminantes atmosféricos podemos destacar: i) Refinerías de petróleo, producen principalmente: SO_x , COVs, CO, NO_x , amoníaco, humos y partículas; ii) Industria química básica, el tipo de contaminación es mucho más variado dependiendo del tipo de proceso empleado produce: SO_2 , nieblas de ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico, lo que da lugar a la producción de olores desagradables; iii) Industrias básicas del aluminio y derivados del flúor, producen emisiones de contaminantes derivados del flúor.

Tabla 1.2: Procedencia de los contaminantes mayoritarios.

Contaminantes	Focos de emisión	
	Actividad del hombre (%)	Naturales (%)
Aerosoles	11,3	88,7
SO_x	42,9	57,1
CO	9,4	90,6
NO_x	11,3	88,7
HC	15,5	84,5

En la tabla 1.2 se muestra, de forma resumida, el origen de los contaminantes mayoritarios. Puede observarse que las fuentes naturales tienen gran importancia, a

excepción del caso de los óxidos de azufre, para los cuales las emisiones naturales y las debidas a la actividad del hombre casi se igualan [8].

1.3 CONTAMINACIÓN DEL AIRE POR COMPUESTOS DE AZUFRE

Los principales compuestos de azufre que se encuentran en el aire son: el sulfuro de hidrógeno y los óxidos de azufre.

El **sulfuro de hidrógeno (H_2S)** es un gas altamente tóxico, inflamable, incoloro con un olor característico a huevos podridos. Se lo conoce comúnmente como ácido hidrosulfúrico o gas de alcantarilla. El principal problema de las emisiones de H_2S , es que se oxida con el O_2 del aire formando SO_2 .

El sulfuro de hidrógeno es extremadamente nocivo para la salud, bastan 20-50 ppm en el aire para causar un malestar agudo que lleva a la sofocación y la muerte por sobreexposición. Debido a su toxicidad, está ubicado directamente debajo del ácido cianhídrico (HCN) en la escala de toxicidad. Este problema es real si se considera que el ser humano detecta el olor desagradable del H_2S a partir de 0,5 ppb, y que concentraciones en la atmósfera superiores a 100 ppm son tóxicas, siendo letales a partir de 500 ppm [15, 16].

Los **óxidos de azufre (SO_x)** se encuentran mayoritariamente en forma de SO_2 y en mucha menor cantidad en forma de SO_3 . El SO_2 es un gas incoloro y no inflamable. Posee un olor fuerte e irritante en altas concentraciones. Tiene una vida media en la atmósfera estimada en días y se puede combinar fácilmente con el agua de la atmósfera dando lugar al ácido sulfúrico que es responsable de la lluvia ácida.

El SO_2 causa problemas respiratorios, en exposiciones cortas, a partir de 250 $\mu g/m^3$ afecta al sistema respiratorio de los niños, y a partir de 500 $\mu g/m^3$ al de la población general. Puede generar problemas permanentes en los pulmones. En forma de deposición ácida puede afectar seriamente a suelos y recubrimiento vegetal así como degradar una amplia gama de materiales de construcción.

1.3.1 Origen de los compuestos de azufre

Las fuentes principales de emisiones de H_2S son antropogénicas, cuyo origen principal se encuentra en instalaciones de fabricación de pasta de papel, industria del refino (hidrodesulfuración) y purificación del gas natural, así como de la fabricación de materiales textiles, industrias de curtidos y depuradoras de aguas residuales.

El dióxido de azufre se origina por la combustión de combustibles que contienen azufre, así como de la fundición de minerales ricos en sulfatos. Se genera principalmente por la industria (incluyendo las termoeléctricas), seguido de los vehículos automotores.

Sin embargo, entre todas las distintas fuentes de compuestos de azufre, el refino del petróleo puede emitir a la atmósfera tanto SO_2 como H_2S en cantidades importantes, si bien este último compuesto también está presente (incluso en grandes cantidades) en el gas natural.

Por último, algunos compuestos que contienen azufre están presentes en la atmósfera de forma natural. Estas sustancias provienen de la descomposición bacteriana de la materia orgánica, de los gases volcánicos y otras fuentes. Sin embargo, su contribución en el balance total de SO_2 resulta muy pequeña en comparación con las producidas en los centros urbanos e industriales como resultado de la actividad humana.

1.3.2 Efectos nocivos de los compuestos de azufre

Las principales alteraciones atmosféricas producidas por compuestos de azufre que causan problemas tanto en humanos como en animales, como en plantas incluso en bienes materiales son el “smog” sulfuroso y la lluvia ácida.

“Smog” sulfuroso

El “smog”, este término se obtiene al combinar las palabras en inglés humo (smoke) y niebla (fog), es una forma de contaminación originada a partir de la combinación del aire con contaminantes durante un largo período de altas presiones, que provoca el estancamiento del aire y, por lo tanto, la permanencia de los contaminantes en

las capas más bajas de la atmósfera, debido a su mayor densidad. Existen dos tipos de smog, el smog sulfuroso y el smog fotoquímico.

El “smog” sulfuroso se debe a la contaminación por óxidos de azufre procedentes de la combustión del carbón, que reacciona con el vapor de agua de la atmósfera, formando ácido sulfuroso y una gran variedad de partículas sólidas en suspensión. Origina una espesa niebla cargada de contaminantes, con efectos muy nocivos para la salud de las personas, la supervivencia de los vegetales y la conservación de edificios, estatuas y otros materiales, principalmente en las zonas urbanas.

EL “smog” sulfuroso (o húmedo), se conoció tras el estudio de la contaminación en Londres en 1952. Su origen se debe a la elevada concentración de SO_2 en núcleos urbanos y su combinación con nieblas. Esto da lugar a una neblina de color pardo-gris sobre la ciudad que produce alteraciones respiratorias.



Figura 1.2: Un día después de lluvia (izquierda) y un día soleado con smog (derecha).

Lluvia ácida

El efecto más perjudicial de los óxidos de azufre y de nitrógeno es la lluvia ácida. Estos óxidos al oxidarse y ser disueltos por las gotas de lluvia se transforman en ácidos, que se depositan en cantidades significativas sobre la superficie del suelo y la masa de agua. Alrededor del 60 al 70% de la acidificación se debe al ácido sulfúrico y el resto al ácido nítrico. Además, el efecto de deposición sobre la superficie o el agua es acumulativo [8, 14].

Los efectos de la lluvia ácida son varios: existe una acidificación de las fuentes naturales de agua, lo que puede tener un efecto nefasto sobre el desarrollo de la vida de los peces en cuanto a sus condiciones de alimentación y de reproducción. También el suelo sufre las consecuencias de la lluvia ácida: aparece una creciente lixiviación, con pérdida de las sustancias minerales que componen el suelo, lo que puede tener un efecto devastador sobre el desarrollo de las cosechas o un cambio en la vegetación natural de los bosques, así como efectos directos en la misma vegetación.

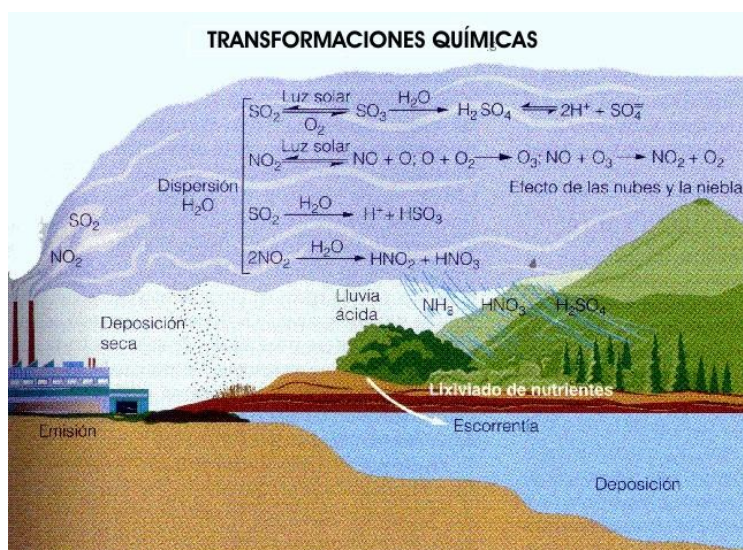


Figura 1.3: Transformaciones químicas de los contaminantes en la atmósfera: lluvia ácida.

1.3.3 Evolución de las emisiones de SO_2 a la atmósfera

En España, las emisiones de SO_2 se concentran principalmente en Galicia y Aragón, al estar situadas en estas Comunidades importantes instalaciones productoras de electricidad que usan combustibles de baja calidad. En los últimos años se están produciendo importantes disminuciones en la emisión de este contaminante como consecuencia de la sustitución del combustible (el carbón español es de baja calidad) por combustibles de importación, más limpios. Pero, de todas formas las cantidades producidas siguen siendo elevadas.

La evolución anual de las emisiones de SO_x en España desde el año 1990 hasta 2008 se muestra en la figura 1.4 [17-19]. Tal y como se observa, las emisiones de SO_x a la atmósfera han ido disminuyendo a lo largo de los años, con una caída significativamente mayor en 2008.

En efecto, el año 2008 se caracteriza por presentar un destacable descenso en las emisiones de sustancias acidificantes. Se trata del mayor descenso experimentado desde que se comenzó a realizar el inventario de emisiones. En concreto, la emisión de sustancias acidificantes (SO_2 , NO_x y NH_3 expresadas en equivalentes de ácido) ha descendido un 28,0% entre 2007 y 2008. Estos descensos han variado en gran medida el panorama existente ya que en el periodo 1990-2008 las emisiones agregadas de gases acidificantes se han reducido un 43,8%.

El SO_2 ha sido el contaminante con mayor reducción de sus emisiones en el periodo (75,6%), alcanzando un valor de 527 kilotoneladas. Este comportamiento supuso una modificación de las expectativas que existían para el cumplimiento de los objetivos establecidos para el año 2010 por la Directiva 2001/81/CE, de 23 de octubre, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos [20]. Estos descensos han permitido alcanzar dichos objetivos para el SO_2 , si bien esta caída puede deberse en parte, a la crisis económica que sufre el país desde esas fechas, afectando negativamente la producción, y, por tanto, con la generación de menos emisiones.

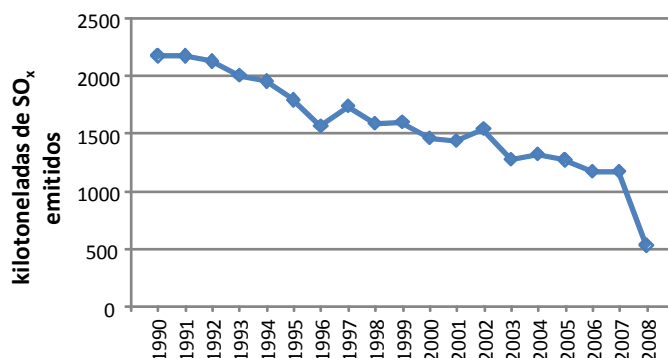


Figura 1.4: Kilotoneladas de SO_x emitidos a la atmósfera entre 1990 y 2008 [17, 19].

Como se ha comentado anteriormente, el valor alcanzado en 2008 fue de 527 kilotoneladas de SO_2 , valor muy inferior al techo nacional de emisión de SO_2 para 2010 que es de 746 kilotoneladas. Por tanto, es necesario pero también es posible mantener o disminuir estas emisiones en los próximos años.

1.4 PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE H_2S

El principal problema de las emisiones de H_2S , es su oxidación en contacto con el O_2 del aire formándose SO_2 . Esto hace necesario un constante aumento en los niveles de recuperación de azufre en la industria, para poder cumplir la normativa medio ambiental.

La reducción de las emisiones por combustión (principal foco de producción de contaminantes) se puede conseguir actuando sobre el combustible, sobre el proceso o sobre los productos de combustión.

También se puede actuar sobre los gases de combustión mediante el lavado de estos en una disolución alcalina. El método más eficaz para controlar las emisiones de dióxido de azufre es actuar directamente sobre el combustible.

Por ello, la mejor alternativa es el empleo de combustibles con bajo contenido de azufre, pero si esto no es posible, es necesario eliminar el azufre de los mismos. Para desulfurar el carbón, si el azufre es inorgánico se elimina mediante lavado y lixiviación, mientras que si el azufre es orgánico se elimina mediante gasificación o destilación. En el caso del petróleo el método más utilizado es la hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración es un proceso destinado a eliminar el azufre que se encuentra en el combustible al finalizar todos los tratamientos de refinado del petróleo, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reforming o cracking. Este azufre se encuentra combinado formando compuestos químicos. Su eliminación es muy importante ya que de encontrarse en los combustibles en el momento de la combustión se favorecería su corrosión al mismo tiempo que, al ser expulsados los gases, se contaminara el ambiente.

El proceso de hidrodesulfuración, consiste en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno, a alta temperatura en presencia de catalizadores. De esta

manera se obtiene el combustible limpio de impurezas (sin azufre), mientras que en la fase gaseosa se encuentra el sulfuro de hidrógeno (H_2S). Este, se recupera de los efluentes gaseosos y es enviado al proceso Claus para su eliminación [21].

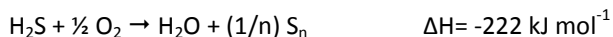
1.4.1 Proceso Claus

El azufre está presente en el gas natural en forma de sulfuro de hidrógeno (H_2S), mientras que el H_2S proveniente de la purificación de los combustibles fósiles se debe a los procesos de hidrodesulfuración. Sin embargo, en ambos casos, tanto el H_2S junto como el dióxido de carbono (CO_2) se eliminan mediante el proceso de endulzado de gases. La corriente gaseosa resultante de este proceso contiene principalmente H_2S y CO_2 , además de amoníaco (NH_3) e hidrocarburos ligeros, dependiendo estos últimos de la procedencia de la corriente que se alimentan en el endulzado de gases [22].

El objetivo final del proceso de recuperación de azufre, es procesar la corriente gaseosa que contiene H_2S y CO_2 (llamada comúnmente gas ácido), para poder disponer del H_2S de una manera segura, convirtiéndolo en azufre elemental (un material de fácil manejo que tiene valor comercial).

Al proceso de recuperación de azufre se le conoce comúnmente como proceso Claus, en honor a su inventor, Carl Friedrich Claus, quien registró su patente en el año 1883 [15, 23]. A partir de entonces, el proceso Claus se ha convertido en un proceso estándar de la industria.

El proceso Claus, consiste en una etapa catalítica seguida de la condensación del azufre producido. En este proceso, la reacción principal es la reacción reversible:



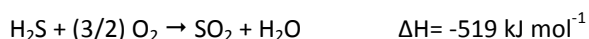
El oxígeno empleado en la reacción proviene del aire. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y empleando bauxita como catalizador. El principal problema del catalizador Claus es su desactivación con el tiempo debido a la sulfatación de la superficie de este.

Desde el primer momento, se comprobó el efecto de operar a bajas temperaturas, a fin de maximizar la recuperación de azufre; el rango de temperaturas

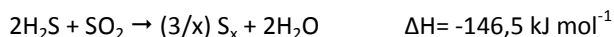
usuales era entre 203°C y 315°C. El azufre líquido se recuperaba en un condensador a la salida del reactor. Se empleaba una inyección de agua, a fin de eliminar el SO₂ en los gases residuales, y el H₂S no convertido era retenido pasando estos gases por un purificador con óxido de hierro, o bien era incinerado a SO₂.

Debido a la exotermicidad de la reacción entre el oxígeno y el sulfuro de hidrógeno, y al hecho de que el calor sólo se disipa por radiación, el "horno Claus" está limitado a procesar pequeñas cantidades de H₂S. Por tanto, para conseguir rendimientos del 80-90%, se deben procesar dos o tres volúmenes de H₂S por volumen de catalizador y por hora. En este sentido, se realizaron intentos de mejorar la disipación de calor y, por tanto, la capacidad del proceso, instalando serpentines de refrigeración en el horno y reciclando los gases enfriados al reactor, pero en general los diseños no fueron satisfactorios.

En 1936, la empresa alemana I.G. Farbenindustrie A.G., introdujo el llamado Proceso Claus Modificado [15, 24, 25]. La modificación no solo aumenta la capacidad del proceso, sino que además permite la recuperación energética del calor disipado. El diseño del proceso Claus modificado se muestra en la figura 1.5. En este proceso se incorpora una etapa térmica antes de la etapa catalítica. La primera etapa es un proceso térmico de combustión del H₂S en un horno a temperaturas muy elevadas (superiores a 1100°C), que dan lugar a la formación de SO₂ según la reacción:



La segunda etapa, es la reacción Claus propiamente dicha entre el H₂S y el SO₂. Esta tiene lugar en los reactores catalíticos. Los 2/3 restantes de H₂S que no han sido transformados en la etapa previa reaccionan, sobre un catalizador, con el SO₂ producido en la caldera, de acuerdo con la reacción:



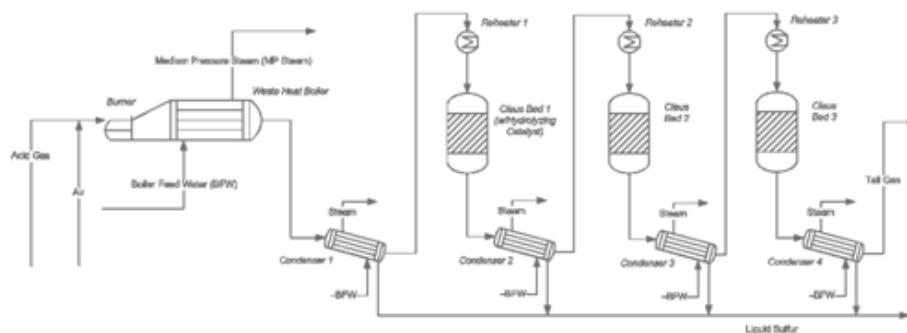


Figura 1.5: Proceso Claus modificado [26].

En los primeros diseños, en los que todo el H_2S se inyectaba a la caldera, la temperatura de los gases de salida era de 280°C y la temperatura del catalizador se situaba entorno a 385°C . El azufre producido se recogía, en estado líquido, en la salida del reactor en un separador de azufre por donde pasaban los gases de salida. El rendimiento medio de este proceso variaba entre el 92 y el 94% respecto al azufre de la alimentación.

Desde 1938 se han mejorado los diseños, por medio de la incorporación de nuevos lechos catalíticos y también mediante la condensación de azufre en diferentes etapas, a fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia las condiciones de máxima recuperación de azufre. Así, la evolución de los diseños para unidades de recuperación de azufre, a partir de los dos diseños primitivos, ha llevado a diferentes configuraciones dependiendo de la aplicación a la que estuviera destinada la unidad. Básicamente, en la actualidad existen tres tipos de configuraciones, tal y como se muestra en la figura 1.6.

En cualquiera de estas configuraciones, los elementos constitutivos de la unidad Claus; horno de reacción, condensadores, precalentadores y reactores catalíticos; se conocen usualmente como tren de recuperación de azufre. Sin embargo, las diferencias entre estas configuraciones estriban en el método empleado para la producción del SO_2 (necesario en la reacción). En el primer caso (split-flow); un tercio de la corriente rica en H_2S , pasa a través del horno de reacción, y se mezcla con el H_2S restante antes de entrar en el reactor catalítico. En esta configuración no se produce azufre en el horno de

reacción. En el segundo caso (straight-through); toda la corriente rica en H_2S pasa a través del horno de reacción, produciéndose hasta un 70% del azufre en esta operación. En el tercer caso (reciclado de azufre), no existe horno de reacción, y en su lugar parte del azufre producido se quema para producir el SO_2 ; el cual se mezcla posteriormente con la corriente de H_2S , antes de entrar en el reactor catalítico. En la tabla 1.3, se muestran los criterios requeridos para la aplicación de una u otra configuración [27].

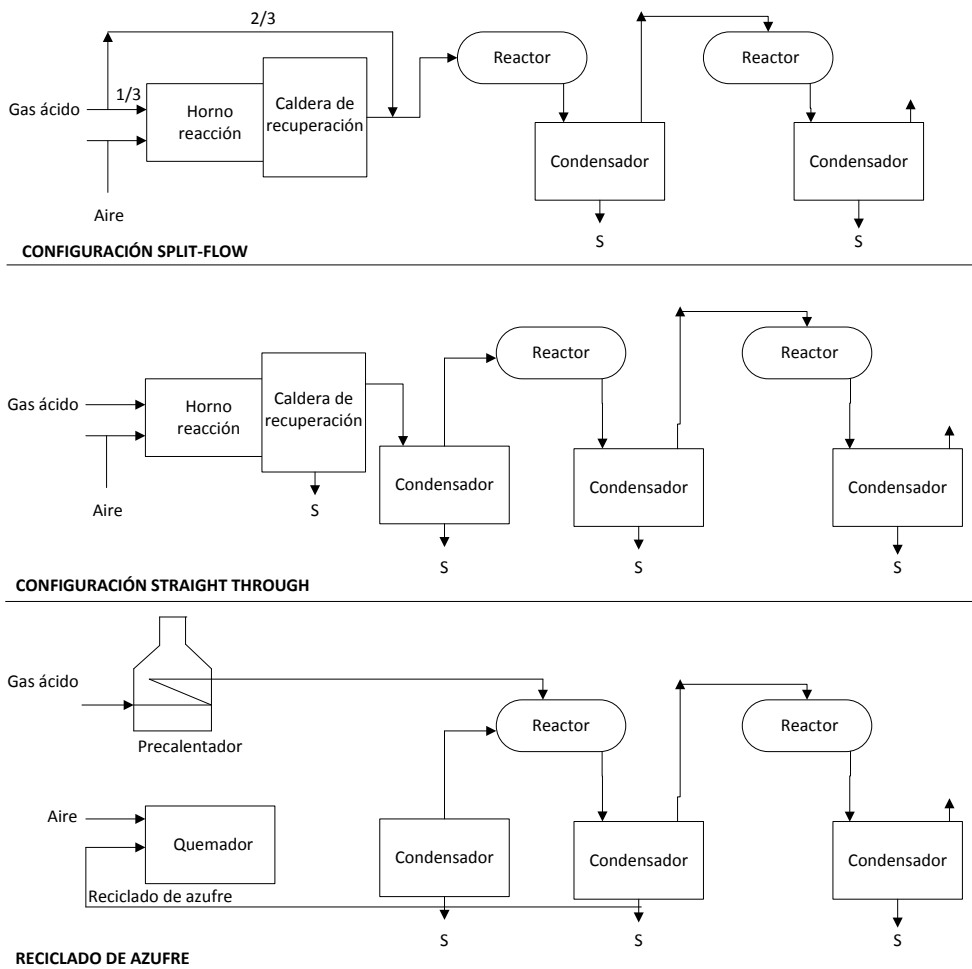


Figura 1.6: Configuraciones de unidades industriales [15].

Estos criterios son generales; y en cada caso se deben analizar todos los factores para una elección de la configuración óptima.

Tabla 1.3: Criterios de elección de la configuración de la planta Claus.

H ₂ S en el gas ácido (%mol)	Configuración
50-100 (carga rica)	straight-through
20-50 (carga pobre)	split-flow
10-20 (carga pobre)	split-flow + precalentamiento
< 10	reciclado de azufre

El éxito de este proceso no proviene sólo de la obtención de azufre elemental de buena calidad, sino también de la reconversión de los vapores residuales, los cuales todavía contienen una cantidad de azufre que no permite su incineración sin exceder los límites permitidos de SO₂ en el efluente, por la legislación medioambiental. Por lo que, estos gases residuales deben ser depurados para evitar emisiones de azufre a la atmósfera. Ya que la de legislación es cada vez es más exigente y rigurosa, por ello existe una constante necesidad de mejorar la tecnología existente [15].

1.5 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LOS GASES DE COLA

El objetivo de los procesos de tratamiento de gases de cola es incrementar la recuperación de azufre y reducir la cantidad que escapa a la atmósfera. Los procesos de tratamiento de gases de cola pueden ser catalogados en tres tipos: los procesos por debajo del punto de rocío, los procesos de reciclado de H₂S y los procesos de oxidación directa. En los procesos por debajo del punto de rocío, se asegura una alta conversión en la etapa catalítica, operando a temperaturas inferiores a la temperatura de rocío del azufre (118°C). En los procesos de reciclado de H₂S, este y los demás compuestos de azufre se convierten a H₂S, el cual se elimina posteriormente de la corriente gaseosa mediante procedimientos bien establecidos. Finalmente, en los procesos de oxidación directa, se opera la planta Claus de tal manera que se produzca un gas de cola que contenga predominantemente H₂S y una pequeña cantidad de SO₂, el H₂S es directamente

oxidado a azufre elemental usando catalizadores selectivos que promuevan sólo la reacción irreversible de oxidación.

Para poder satisfacer los requisitos medioambientales se ha desarrollado más de 25 procesos para eliminar eficientemente todo el azufre de las plantas Claus. En la figura 1.7 se muestra un esquema de la nueva tecnología [15, 28, 29].

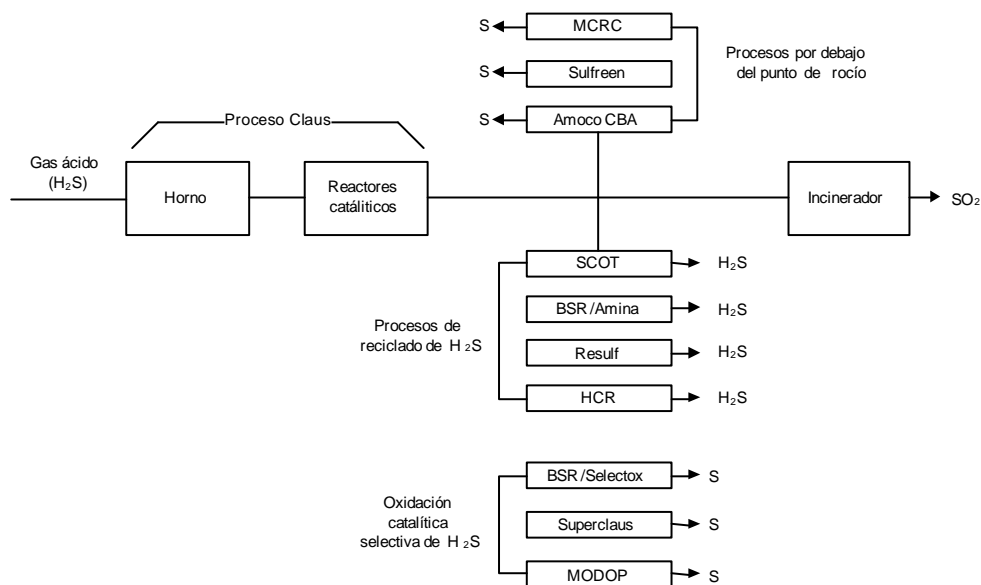


Figura 1.7: Opciones tecnológicas para mejorar la recuperación de azufre en las plantas Claus [15, 28].

A continuación, en las siguientes secciones se describe más detalladamente las características de estos procesos.

1.5.1 Procesos por debajo del punto de rocío “sub-dew-point processes”

Los procesos más importantes que emplean esta tecnología son: el Sulfreen, Amoco CBA (“Cold Bed Adsorption”) y MCRC ((Maximum Claus recovery concept). Todos ellos contemplan un mismo concepto, pero presentan pequeñas diferencias [30].

Estos procesos contemplan esencialmente un reactor Claus más dos reactores (que trabajan a temperaturas inferiores a la del reactor Claus). En los reactores de un proceso Claus convencional, se busca que la temperatura de operación se encuentre por encima de la temperatura de rocío y así evitar que el azufre líquido se deposite en la superficie del catalizador. Sin embargo, en los procesos por debajo del punto de rocío, se recurre a las mismas reacciones del proceso Claus convencional, con la diferencia de que se opera a temperaturas inferiores a la temperatura de rocío, donde la conversión es mucho más alta. En efecto, esta conversión es mucho más alta ya que, parte del azufre formado se deposita sobre el catalizador con lo que la presión parcial del vapor de azufre disminuye (favoreciendo la formación de más azufre).

Por tanto, de los dos reactores, uno de ellos está en modo de regeneración/enfriamiento y el otro en adsorción. El gas que sale del convertidor Claus se alimenta al reactor de adsorción, donde reacciona y se absorbe. Lógicamente, esto acaba por bloquear los poros y los centros activos del catalizador, inactivándose, por lo que periódicamente hay que pasar al modo de regeneración. El catalizador empleado es una alúmina, similar a la empleada en los reactores Claus convencionales. El catalizador se regenera con facilidad haciendo pasar gas de cola de la planta Claus caliente por el reactor. La temperatura en los reactores suele fijarse entre 120 y 150°C durante el ciclo de adsorción y entre 300 y 350°C en el ciclo de regeneración. Las válvulas se abren y se cierran automáticamente según una secuencia programada.

El proceso Sulfreen [22, 28, 31, 32] fue desarrollado en 1968 conjuntamente por Lurgi (Gesellschaft für Wärme und Chemotechnik) y SNPA (Société Nationale des Petroles d'Aquitaine) con el propósito específico de reducir los compuestos de azufre en los gases de cola de la planta Claus. La eficiencia en la recuperación de azufre en este proceso, esta alrededor del 98% si la planta Claus tiene dos reactores catalíticos y sobre el 99,5% si la planta Claus posee tres reactores catalíticos.

El proceso CBA (Cold Bed Adsorption) [22, 23, 28, 30-32], fue desarrollado y licenciado por AMOCO Canada Petroleum Company en 1976. El proceso CBA es similar al proceso Sulfreen, excepto que el CBA se usa una corriente de gas del proceso Claus para

regenerar el catalizador. El efluente de la planta se envía a incineración, de igual manera que en un proceso Claus normal. La configuración es capaz de alcanzar recuperaciones de azufre de entre el 99,0 y el 99,2%.

El proceso MCRC (Maximum Claus recovery concept) [22, 28, 30], fue desarrollado y licenciado en 1980 por la empresa Delta Projects Ltd. El proceso es muy similar al proceso CBA. Aunque existen diversos puntos que distinguen al proceso MCRC del CBA. En principio, en el MCRC, los gases que salen del primer reactor, el de Claus convencional, son enfriados con el fin de condensar el azufre convertido y posteriormente calentados antes de entrar al reactor. Otra diferencia importante entre ambos procesos, es que el proceso MCRC no cuenta con un periodo de enfriamiento, cambia directamente de la regeneración a la adsorción. Otra diferencia es que, en el MCRC cada reactor tiene su propio condensador. El reactor y el condensador operan juntos durante cada etapa del ciclo. Este arreglo requiere de menos alternancia de los reactores entre la etapa de adsorción y la regeneración, lo que repercute en menor inversión en válvulas y tubería.

Típicamente los procesos por debajo del punto de rocío se añaden a plantas Claus convencionales con el fin de incrementar la recuperación de azufre. En la figura 1.8 se muestra una configuración típica de estos procesos, más concretamente se muestra el esquema de una planta que opera con el proceso Amoco CBA ("Cold Bed Adsorption").

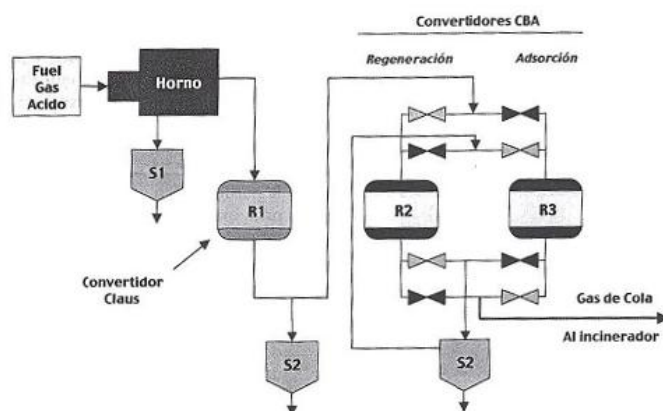


Figura 1.8: Esquema del proceso Amoco CBA [31].

El principal problema de este tipo de reactores es el severo desgaste a que se ven sometidas las válvulas, debido a su continua utilización, los frecuentes cambios de la temperatura del proceso y los efectos del vapor de azufre sobre ellas.

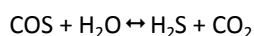
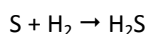
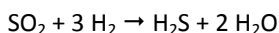
1.5.2 Procesos de reciclado de H₂S

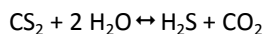
Los procesos más importantes que emplean esta tecnología son: el proceso BSR/amina, el proceso SCOT, el proceso Resulf y el proceso HCR [28]. En todos ellos, se trata de convertir todos los compuestos de azufre presentes en el gas de cola, a uno solo que pueda ser eliminado. Por tanto, las opciones más evidentes serán: completar la oxidación a SO₂ o la reducción a H₂S.

Aunque se han desarrollado numerosos procesos basados en este principio, la mayoría no han sido comercialmente aplicados debido a la complejidad existente en la recuperación de SO₂ y su baja eficiencia en la eliminación. Por otro lado, el H₂S puede eliminarse de manera mucho más eficiente que el SO₂ por diversos procesos. Uno de los procesos más eficiente es la reducción de todos los compuestos de azufre a H₂S y posteriormente este es eliminado adsorbiéndose en una disolución de amina.

Estos procesos consisten en un calentamiento del gas de cola de la planta Claus con los gases de combustión de un quemador en línea a 250-300°C. Opcionalmente puede añadirse un gas reductor, que puede ser H₂ o una mezcla de CO/H₂. Cuando esto no es posible, el horno opera con aire subestequiométrico, para generar una combustión pobre y producir un gas reductor. A continuación, el gas pasa al reactor catalítico, donde la reducción de los compuestos de azufre ocurre sobre un catalizador de cobalto-molibdeno soportado sobre alúmina a una temperatura cercana a 300°C.

Las reacciones de hidrólisis, y las reacciones de hidrogenación reducen todos los compuestos de azufre a H₂S. Las reacciones que ocurren son las siguientes:





El monóxido de carbono también reacciona con el vapor de agua dando la clásica reacción “water gas shift”:



Generalmente estos procesos se separan en dos etapas: i) la etapa de reacción (donde todos los compuestos de azufre se transforman en H_2S), ii) la etapa de absorción/desorción (donde todo el H_2S es absorbido). Antes de entrar en el absorbedor de aminas, el gas debe enfriarse a una temperatura aceptable. Por ello, el efluente del reactor se enfría en dos etapas: la primera en un equipo recuperador de calor donde se produce vapor de baja presión y la segunda por contacto directo con agua. El exceso de agua de la torre de enfriamiento, que contiene cantidades pequeñas de H_2S , se trata en un desorbedor de agua amarga donde el H_2S se recupera y se retorna a la unidad Claus. Del mismo modo, el gas se desorbe de la amina y es mandado de nuevo a la planta Claus para ser procesado nuevamente.

Las aminas más empleadas en estos procesos de absorción son la metildietanolamina (MDEA) ó la Exxon’s Flexsrob SE. La disolución de la amina MDEA absorbe selectivamente el H_2S del gas, mientras que prácticamente deja pasar todo el CO_2 . La absorción selectiva se basa en el hecho de que la velocidad de absorción del H_2S es sustancialmente más rápida que la del CO_2 . Este fenómeno es más pronunciado con aminas secundarias y terciarias que con aminas primarias. Por tanto, y como el proceso se controla por la cinética de absorción, se hace preciso ajustar muy bien el tiempo de contacto para que el MDEA reaccione preferentemente con el H_2S y absorba muy poco CO_2 .

En la figura 1.9 se muestra una configuración típica de estos procesos, más concretamente es el esquema de una planta que opera con el proceso BSR/Amina. El proceso BSR/amina (Beavon Sulphur Removal) [28, 33], fue desarrollado por la empresa Parsons. En este proceso el gas reductor se genera en el propio reactor, ya que el horno opera con aire subestequiométrico, para generar una combustión pobre y producir un gas

reductor. Generalmente, el gas residual de estos procesos se incinera antes de ser emitido a la atmósfera. Con estas plantas se consiguen recuperaciones de azufre del 99,9%.

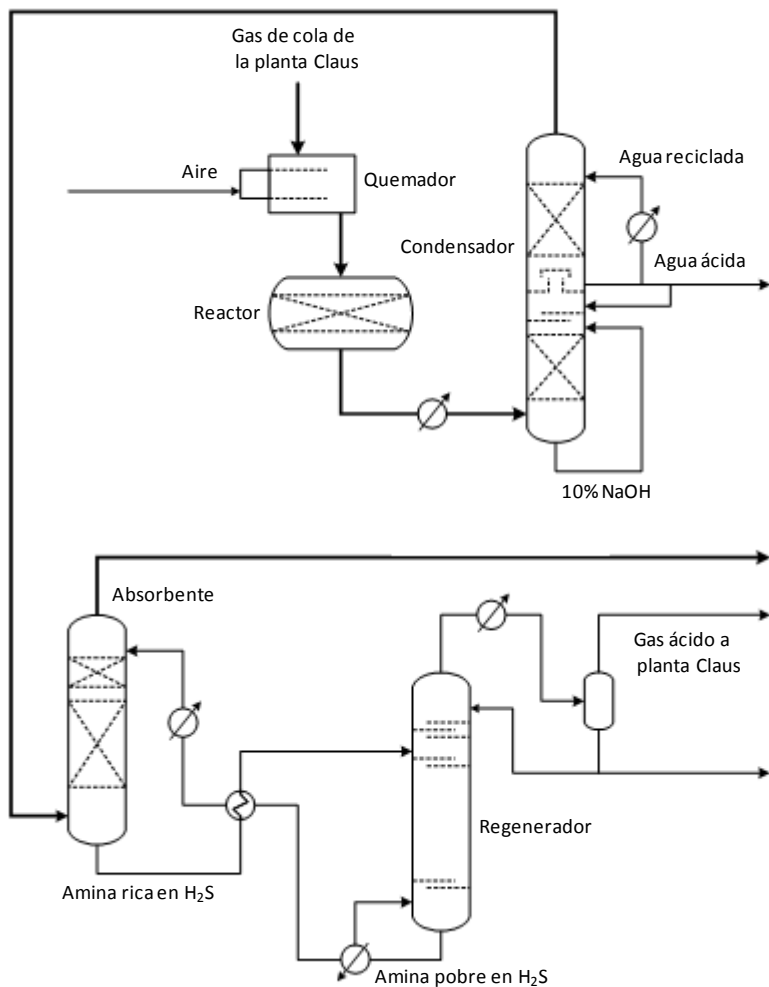


Figura 1.9: Esquema del proceso BSR/Amina.

El proceso SCOT (Shell Claus Off-gas Treating) [22, 28, 31, 34], fue desarrollado por Shell International Petroleum Maatschappij, en 1972. El proceso es muy similar al proceso BSR/Amina. En este caso, el proceso es capaz de producir corrientes gaseosas purificadas que contienen entre 1 y 400 ppmv de azufre total usando metildietanolamina

(MDEA) o diisopropanolamina (DIPA) como absorbente. Este proceso es bastante flexible y no es muy sensible a cambios en la composición de los gases de cola. Las variaciones relativamente amplias en la relación H_2S/SO_2 de la planta Claus así como fluctuaciones en el volumen del gas alimentado, pueden ser manejadas con un diseño apropiado de la unidad SCOT. Otra ventaja importante del proceso, es la ausencia de efluentes líquidos que puedan causar problemas de contaminación.

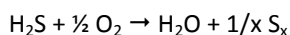
El proceso Resulf [28] fue desarrollado en 1987. Las ventajas de este proceso, en comparación con los procesos anteriores, es el empleo de intercambiadores de calor, los cuales reducen el coste de capital. Además los equipos y procesos son similares a los empleados en otras áreas de la planta. Por otro lado, el reactor de enfriado ("quench") trabaja sin la incorporación de NaOH, por lo tanto no se producen ni consumen productos químicos.

El proceso HCR (high Claus ratio) [28], fue desarrollado por Nuova IGI una división de SIIRTEC NIGI en 1988. Este proceso es diferente a los procesos anteriores en la etapa de la reacción Claus. La relación de H_2S/SO_2 en el proceso Claus modificado se incrementa para reducir la necesidad de incorporar H_2 como reductor en la etapa de tratamiento del gas de cola. La recuperación de azufre en este proceso es de un 99,8%. En estas plantas la cantidad de dióxido de azufre se reduce drásticamente debido a que estas plantas trabajan con un déficit de aire (lo que incrementa la relación H_2S/SO_2). Por tanto la cantidad de hidrógeno necesaria para reducir todos los compuestos de azufre del gas de cola a H_2S es menor. De hecho, el dióxido de azufre residual es tan bajo que el hidrógeno formado por la disociación del sulfuro de hidrógeno en el horno Claus es suficiente para reducir todos los compuestos de azufre que contiene el gas de cola.

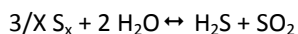
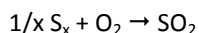
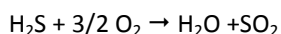
El principal problema de este tipo de reactores es que se requieren de cantidades apreciables de energía en la regeneración de la amina y de combustible para la producción de gas reductor y la incineración del gas purificado, lo cual implica un alto coste de operación, además de necesitar una mayor inversión inicial de capital.

1.5.3 Procesos de oxidación catalítica selectiva

La oxidación selectiva de H_2S a azufre elemental parece ser una de los procesos más satisfactorios para eliminar el H_2S de los efluentes de las industrias, especialmente para aquellos con bajos contenidos de H_2S . Las ventajas de este proceso derivan del hecho de que no está limitada por el equilibrio termodinámico, es una reacción irreversible (por lo tanto es posible la recuperación de azufre total) y el catalizador podría regenerarse “in situ” durante la reacción por lo que no habría que considerar una etapa de regeneración del catalizador [15, 35-37].



Sin embargo, en las condiciones empleadas, la oxidación total de H_2S y la oxidación del azufre producido pueden reducir la formación de azufre en un solo paso mediante la oxidación selectiva[15, 37].



Por lo tanto, es necesario emplear un catalizador que sea altamente selectivo a la oxidación parcial de H_2S con temperaturas de operación moderadas ($< 250^\circ\text{C}$).

Como la reacción de oxidación selectiva es muy exotérmica, por lo que la temperatura excesiva puede favorecer que ocurran reacciones colaterales, el proceso se aplica exclusivamente a corrientes gaseosas con concentraciones diluidas de H_2S . Las corrientes de gases de cola están normalmente diluidas, aunque si la corriente estuviera muy concentrada, se podría diluir con gas reciclado.

Si se usa la oxidación directa junto con una unidad Claus, es necesario que el azufre se encuentre en el gas de cola predominantemente como H_2S . Esto se puede lograr operando la planta Claus con una cantidad de aire inferior a la estequiométrica o bien añadiendo una etapa de hidrogenación-hidrólisis para convertir al azufre a H_2S antes de la oxidación directa.

Actualmente existen algunos procesos en la industria que emplean este tipo de tecnología tales como: el proceso BSR/SELECTOX, el proceso SuperClaus y el proceso MODOP [28]. Todos estos procesos se basan en el mismo concepto, la oxidación parcial de H_2S , pero cada uno emplea un catalizador diferente. A continuación se describirán más detalladamente dichos procesos.

1.5.3.1 Proceso BSR/Selectox

El proceso BSR/Selectox [22, 28, 34], fue desarrollado por Union Oil Company of California y la empresa Parsons en 1978. El proceso emplea tecnología BSR (ver pág. 27) y un catalizador Selectox, el cual oxida selectivamente el H_2S a azufre elemental empleando aire y temperaturas de reacción bajas.

En la figura 1.10 se muestra un diagrama esquemático del proceso. El gas de cola de la planta Claus pasa primero a través del reactor de hidrogenación, después de la adición de una cantidad controlada de aire al gas, la mezcla entra al reactor Selectox donde el H_2S es oxidado catalíticamente. El efluente del reactor es enfriado y el azufre condensa. El gas que sale del último condensador es incinerado ya sea térmica o catalíticamente antes de ser expulsado a la atmósfera.

Los gases de cola de la planta Claus contienen típicamente entre 30 y 35% de agua. Aunque la oxidación selectiva es irreversible, sus productos (agua y azufre) pueden reaccionar y reducir la formación de azufre. Como la reacción reversible se favorece con la presencia de vapor de agua, reducir su concentración hasta alcanzar valores de un 5%, por enfriamiento ayuda a obtener conversiones más elevadas. Entre el 80 y el 90% del H_2S que entra al reactor Selectox es convertido a azufre, la conversión se limita principalmente por el incremento de la temperatura debido al calor de reacción. El catalizador Selectox 33 es altamente selectivo en la oxidación de H_2S a azufre elemental.

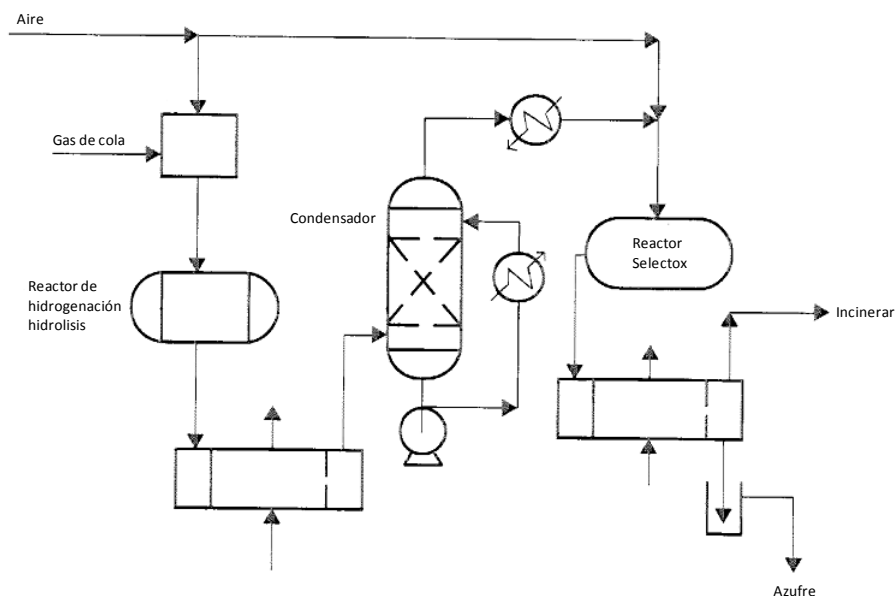


Figura 1.10: Esquema del proceso BSR/Selectox [28].

1.5.3.2 Proceso MODOP "Mobil direct-oxidation process"

El proceso MODOP [34, 38-40] fue desarrollado por Mobil Oil AG en 1983. Es un proceso similar al BSR/Selectox, en el cual se oxida selectivamente el H_2S a azufre elemental empleando aire y temperaturas de reacción bajas.

En la figura 1.11 se muestra un diagrama esquemático del proceso. El proceso MODOP consta de tres etapas: hidrogenación, deshidratación y oxidación directa. El gas de cola es calentado (en un horno que opera con aire subestequiométrico, para generar una combustión pobre y producir un gas reductor). A continuación pasa al reactor de hidrogenación donde todos los compuestos de azufre son reducidos a H_2S sobre un catalizador de níquel/molibdeno ó cobalto/molibdeno entre 260-330°C. Posteriormente el gas se deshidrata. Para lo cual, se hace pasar el gas por una columna de enfriado ("quench"). Después del enfriamiento el gas es calentado, y se le incorpora la cantidad de aire necesaria para que se produzca la reacción de oxidación directa a temperatura entre 170-200°C.

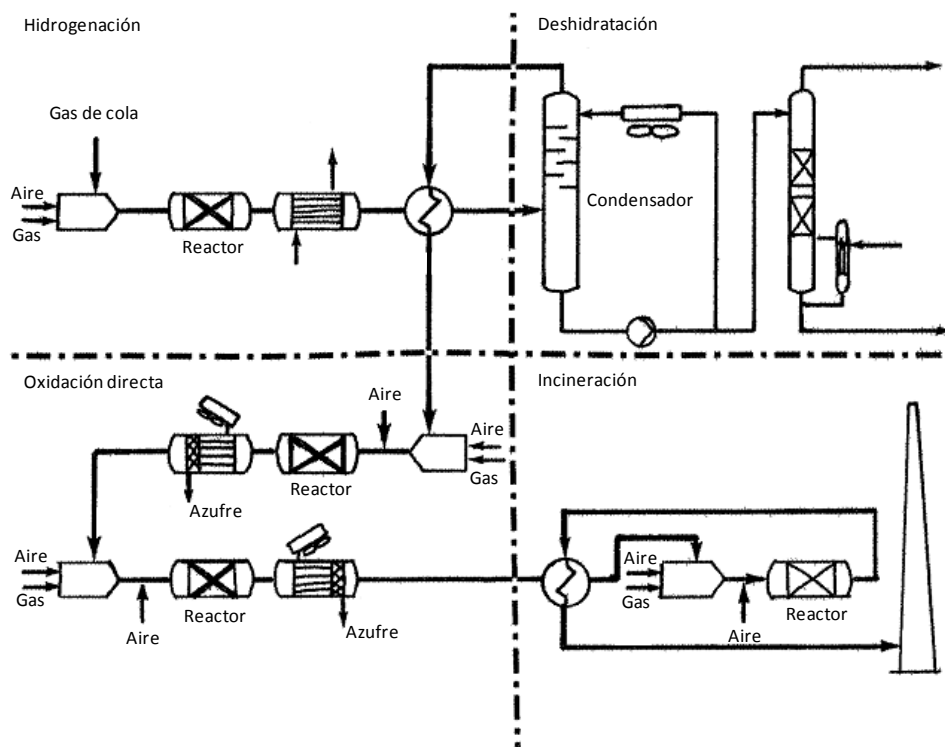


Figura 1.11: Esquema del proceso MODOP [38].

El catalizador empleado ha sido desarrollado por Rhone-Poulenc, CSR-31. El componente activo de este catalizador es dióxido de titanio (contiene más del 80% en TiO_2). Este catalizador permite la oxidación directa de H_2S a azufre elemental. Empleando este proceso se consiguen recuperaciones de azufre del 99,7%. Sin embargo, el principal inconveniente de este proceso es que el agua debe ser eliminada del gas de cola antes de la reacción, debido a que el catalizador se desactiva en presencia de vapor de agua [41, 42].

1.5.3.3 Proceso SuperClaus

El proceso SuperClaus [28, 31, 34, 43-49], fue desarrollado de manera conjunta por Coprimo BV, VEG-Gasinstituut y la Universidad de Utrecht. El proceso se desarrolló con el propósito de incrementar la recuperación de azufre en el proceso Claus reduciendo

sus limitaciones termodinámicas inherentes. El fundamento de este proceso es similar a los dos procesos anteriores de oxidación selectiva. Existen dos variaciones de este proceso, la primera en la que la recuperación de azufre elemental es del 99% y otra en la que puede obtenerse un 99,5% de recuperación de azufre.

Como se ha descrito anteriormente, el proceso Claus puede tener dos ó tres reactores catalíticos. El proceso SuperClaus utiliza el tercer reactor catalítico, pero empleando un catalizador específico para la oxidación selectiva. En la etapa térmica, el gas ácido se quema con una cantidad subestequiométrica de aire de combustión controlada de manera que el gas de cola que abandona el segundo reactor (R-2), contiene un 0,8-3 % en volumen de H_2S .

La única diferencia en los reactores SuperClaus-99,5 es que se añade un reactor de hidrogenación antes del reactor de oxidación.

Los nuevos catalizadores incorporados en el tercer reactor producen una oxidación selectiva muy eficiente convirtiendo más del 85% del H_2S , en azufre elemental y agua. Y como no revierte la reacción de azufre y agua a H_2S y SO_2 , puede alcanzarse una eficiencia total de recuperación de azufre de hasta el 99,0%.

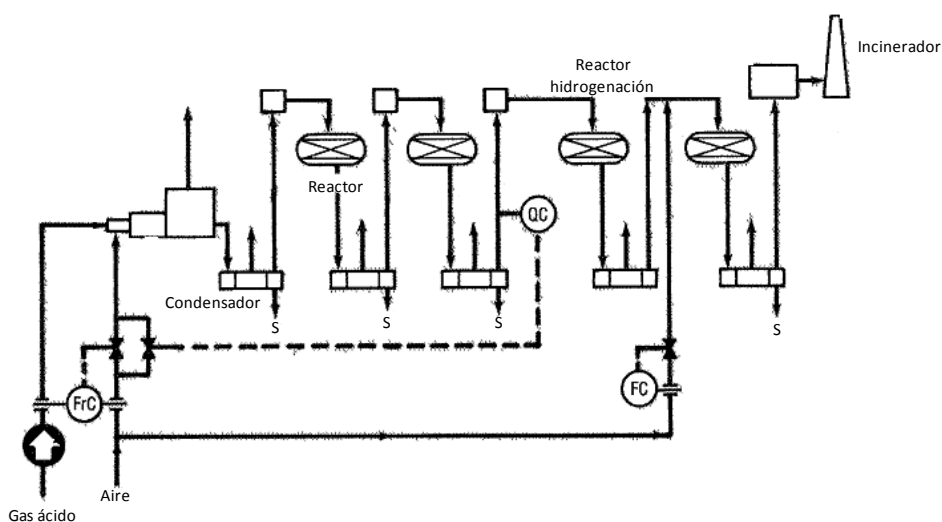


Figura 1.12: Esquema del proceso SuperClaus-99,5 [43].

El catalizador inicialmente empleado en el reactor de oxidación directa estaba basado en un óxido de hierro y de cromo soportado sobre α -alúmina. Posteriormente, se desarrolló un nuevo catalizador más selectivo a azufre elemental y sin cromo en su formulación (un metal tóxico). En 1990 se introdujo la segunda generación de catalizadores SuperClaus. Estos catalizadores están basados en óxido de hierro soportados sobre sílice. En ambos catalizadores la fase activa es el óxido de hierro pero, la diferencia más importante es que los catalizadores soportados sobre sílice presentan un área superficial más elevada. El aumento en el área implica un aumento de la dispersión del óxido de hierro así como de la actividad del catalizador, lo que permite trabajar a temperaturas de reacción más bajas.

Gracias a la mejora de estos catalizadores de oxidación selectiva no es necesario condensar el agua a la salida del reactor de hidrogenación, ya que los catalizadores no se dañan con el agua. El gas proveniente de este reactor se enfría a la temperatura óptima de entrada del reactor de oxidación selectiva [28, 44, 50].

Debido a que todos los componentes sulfurados como SO_2 , COS, CS_2 y vapor de azufre son convertidos a H_2S en el reactor de hidrogenación, no es necesario operar con un exceso de H_2S en la etapa térmica ni en los reactores uno y dos.

A partir de la salida del reactor de oxidación selectiva, la corriente pasa hacia un condensador de azufre y se incinera el gas de cola de dicho equipo. El hecho de que este proceso sea más utilizado que el proceso Claus original, se debe a que esta tecnología no implica una inversión de capital muy cuantiosa. Puede ser fácilmente acoplada a las unidades Claus existentes en la industria.

1.6 OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Como se ha descrito anteriormente, la opción más adecuada para la eliminación del sulfuro de hidrógeno podría ser la oxidación catalítica selectiva. Sin embargo, y si bien el número de procesos de oxidación parcial de compuestos orgánicos es alto, no pasa lo mismo con los procesos de compuestos inorgánicos. Por esto, en primer lugar vamos a conocer algunas características básicas de los procesos de oxidación parcial.

Los procesos de oxidación parcial (selectiva) suponen en la actualidad más del 25% de los productos de química orgánica sintetizada en la industria petroquímica. Debido a restricciones medioambientales, se han ido modificando aquellos procesos en los que se empleaban dicromatos y permanganatos (en los que el catalizador/oxidante se consumía estequiométricamente con la reacción), por procesos en los que la presencia de ciertos materiales (en procesos de catálisis homogénea o heterogénea) ejercían un claro papel como catalizador de la reacción con el empleo de oxidantes tales como aire (u oxígeno), agua oxigenada, hidróperóxidos, etc.

Sin embargo, las modificaciones posteriores de muchos de estos procesos han llevado al empleo de catalizadores heterogéneos y de aire como oxidante, lo que les hace que sean mucho más respetuosos con el medio ambiente. Las principales ventajas en el empleo de procesos heterogéneos son: i) Fácil separación del catalizador de los reactivos y productos; ii) Fácil reciclado del catalizador; iii) Menos producción de productos no deseados; iv) Menor contaminación del producto por el catalizador; v) Fácil adaptabilidad a un proceso en continuo. Estos procesos heterogéneos se pueden llevar a cabo en fase líquida o en fase gaseosa, siendo estos últimos generalmente preferidos por ser la separación del producto del catalizador más sencilla.

En la presente tesis nos centraremos en procesos de oxidación selectiva en fase gaseosa empleando oxígeno o aire como oxidante. Sin embargo, y aunque nosotros estemos interesados en los procesos de oxidación parcial, siempre debemos de tener en cuenta los procesos de combustión (reacción no deseada) debido a que es el proceso termodinámicamente más favorecido a altas temperaturas. Por tanto, deberemos emplear catalizadores que aceleren los procesos de oxidación parcial y deceleren (o anulen) los procesos de combustión.

Los procesos de oxidación total, es decir, la combustión, se facilita con el empleo de catalizadores basados en metales de transición u óxidos metálicos (tales como Co, Fe, Mn, Cr, Ni). En estos casos, se obtiene selectivamente la eliminación de compuestos orgánicos con la formación de óxidos de carbono. Este es, por ejemplo, el caso de los catalizadores empleados en los tubos de escape de los coches y los utilizados en las

centrales térmicas para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles ó, como se ha descrito anteriormente, en los procesos de incineración de los gases de cola en el proceso Claus. En todos estos casos, se forman productos de oxidación total, es decir, óxidos de carbono u óxidos de azufre (en el caso de la incineración de los gases de cola).

En el caso de los procesos de oxidación selectiva se favorece la formación de productos parcialmente oxidados. Este es el caso de la oxidación de olefinas, hidrocarburos aromáticos o alcanos a aldehídos, ácidos o anhídridos, insaturados, o la oxidación de alcoholes a aldehídos, o de estos a ácidos [51, 52].

En estos procesos generalmente se emplean óxidos mixtos de metales de transición con estructuras conocidas. Sin embargo, dos elementos químicos de la tabla periódica parecen claves en la mayoría de estos procesos industriales: el molibdeno y el vanadio. En efecto, el molibdeno es el elemento clave en la mayoría de los catalizadores para procesos de oxidación parcial de olefinas, mientras que el vanadio aparece como elemento clave en la mayoría de los catalizadores para procesos de oxidación parcial de hidrocarburos aromáticos y alcanos de cadena corta [53-55] , o la deshidratación oxidativa del glicerol a ácido acrílico en un solo paso [56], además de para la reducción selectiva de NO_x [57-59].

Estos dos elementos (Mo, V) se caracterizan por formar óxidos mixtos con gran parte de los elementos de la tabla periódica, formando dobles enlaces $\text{Me}=\text{O}$ ($\text{Mo}=\text{O}$ ó $\text{V}=\text{O}$). Además presentan un gran número de óxidos con estados de oxidación variable. Este es el caso de los óxidos: MoO_3 ; Mo_8O_{23} ; Mo_5O_{14} ; $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$; Mo_4O_{11} ; MoO_2 ; Mo_9O_{16} (para molibdeno) y V_2O_5 ; V_3O_7 ; V_4O_9 ; V_6O_{13} ; VO_2 ; V_4O_7 ; V_3O_5 ; V_2O_3 (para vanadio) [60].

Prácticamente en todos los casos los catalizadores empleados son óxidos mixtos (multifuncionales) en donde la reacción transcurre mediante un ciclo redox (Fig. 1.13). El oxígeno activo es el oxígeno de la red del catalizador (especies O^{2-}). Por tanto, el catalizador se reduce durante la reacción de oxidación del reactivo adsorbido, mientras que la regeneración del catalizador es tan rápida que se realiza “in situ” durante la misma reacción, lo que favorece que el proceso sea más efectivo.

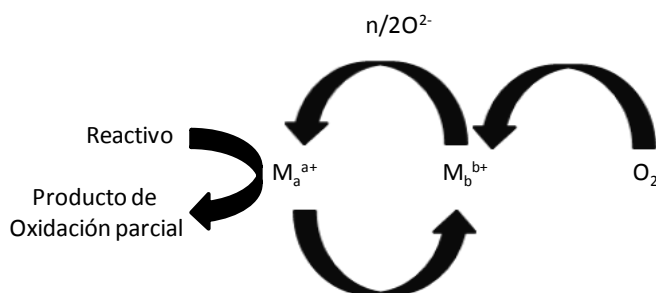
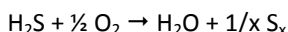


Figura 1.13: Mecanismo redox o Mars-van Krevelen en procesos de oxidación selectiva en fase gaseosa.

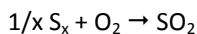
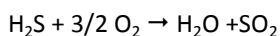
Una diferencia básica entre los procesos de oxidación parcial y el proceso de combustión está relacionada con la adsorción y activación de los reactantes. En los procesos de combustión, los catalizadores favorecen la adsorción del oxígeno, facilitando su activación, y generando especies muy reactivas (O^- ó O_2^-). Sin embargo, en los procesos de oxidación parcial, en especial para olefinas e hidrocarburos aromáticos, el catalizador facilita una rápida adsorción del hidrocarburo, favoreciendo la formación de intermedios activados que reaccionan fácilmente con especies de oxígeno poco reactivas como son las especies O^{2-} de los óxidos.

1.7 OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE SULFURO DE HIDRÓGENO

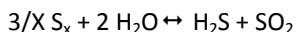
Anteriormente se han descrito las técnicas existentes y algunos de sus procesos industriales para la eliminación de sulfuro de hidrógeno del gas de cola de las unidades Claus. De entre todas, la opción más adecuada parece ser la oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental, ya que este método no requiere tratamientos preliminares de los gases [61]. Muchos catalizadores son activos para esta reacción [15, 62-64]:



Pero existen reacciones secundarias que modifican la selectividad a azufre [15, 37]. Estas son:



Mientras que la reacción inversa de Claus, si el catalizador trabaja en presencia elevada de vapor de agua, sería:



La reacción de oxidación de H_2S con aire produce azufre elemental, un compuesto no tóxico. Sin embargo, muchos de los catalizadores estudiados son poco selectivos, y producen SO_2 que, aunque menos tóxico que el H_2S , es también un compuesto contaminante. Muchos estudios están focalizados en la búsqueda de un catalizador que muestre buena actividad pero además que sea selectivo a la formación de azufre.

En este sentido deberemos tener en cuenta que, el SO_2 es un compuesto termodinámicamente más estable que el azufre, por tanto para evitar estas reacciones, el tiempo de contacto del azufre en el catalizador debe de ser limitado. Por otro lado, los materiales podrían ser porosos, pero en este caso deberían poseer poros de tamaño lo suficientemente grandes como para facilitar la evacuación del vapor de azufre y evitar la condensación.

Es por esto que, en la mayoría de los últimos trabajos publicados, no solo se centran en la actividad del catalizador sino también en la selectividad de los diferentes materiales.

Existen muchas variables que afectan a la reacción desde el catalizador hasta las condiciones de reacción, por lo que en los siguientes apartados se describirán los estudios más relevantes que afectan a la oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno. Por otra parte, y tal como describiremos, los materiales más estudiados han sido carbón activo, zeolitas y óxidos metálicos.

1.7.1 Catalizadores

Como se ha visto anteriormente, el catalizador que más convendría para el desarrollo de este proceso debería ser activo en la oxidación selectiva del H_2S a azufre elemental pero además muy selectivo, para minimizar la formación de SO_2 . Existen diferentes estudios con diferentes catalizadores, entre ellos, se ha estudiado la oxidación selectiva sobre carbón activo, zeolitas y óxidos metálicos.

Muchas publicaciones emplean carbones activos como catalizadores y/o como absorbentes [65-71]. La gran aplicación de estos materiales se debe a su elevada área superficial (alrededor de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), su gran volumen de poro y su impacto catalítico en diferentes reacciones químicas. La combinación entre la porosidad de los materiales y su química superficial permiten la reacción de oxidación de H_2S . Los factores más importantes parecen ser la estructura porosa y el tamaño del poro. De hecho, casi todos los carbones activos empleados presentan actividad catalítica para la oxidación de H_2S , aunque su actividad y selectividad dependen no sólo de la estructura porosa sino también de la composición química.

Bandosz y col. [72, 73], emplean carbones activos, los cuales eran previamente lavados en un Soxhlet con agua destilada para eliminar los compuestos solubles. Los resultados con estos materiales les llevaron a concluir que los grupos funcionales superficiales y la porosidad del carbono contribuyen al proceso de oxidación de H_2S . El mecanismo propuesto se basa en la disociación del H_2S sobre una capa de agua adsorbida sobre la superficie del carbón, posteriormente el ión HS^- es oxidado por radicales oxígeno a azufre elemental. Por tanto, otro factor importante es el valor del pH en la superficie del carbón.

En todos los casos se observa una desactivación del catalizador como resultado de una disminución del área superficial, debido a la formación de azufre en los poros del material. Para mejorar la actividad de estos materiales muchos autores doparon el carbón con FeCl_3 [71], KOH , NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 y KI [74, 75]. Bandosz y col. [74], observaron que al incorporar NaOH al carbón la selectividad de éste a azufre elemental aumentaba considerablemente.

Se han estudiado también diferentes zeolitas como catalizadores de oxidación selectiva de H_2S [15, 62, 66, 76, 77]. Las zeolitas NaX y NaY han sido las más estudiadas, ya que presentan los mejores resultados. Según Lee y col. [62], los factores más importantes para la oxidación selectiva de H_2S sobre estas zeolitas son el número de sitios de adsorción y la intensidad de adsorción. La actividad de estos materiales es bastante buena pero parecen ser poco selectivos. Además estos materiales se desactivan fácilmente, esto es debido a la adsorción de compuestos de azufre sobre el catalizador que provocan su desactivación.

Por otra parte, los óxidos metálicos también han sido empleados como catalizadores para esta reacción. El primer catalizador empleado para la reacción Claus fue la bauxita (Al_2O_3), por ello diferentes investigadores compararon la actividad de diferentes óxidos metálicos.

Steijns y col. [66], compararon la actividad y selectividad de diferentes óxidos metálicos como el Fe_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , SiO_2 y Al_2O_3 . Estos encontraron que los óxidos menos activos eran MgO y SiO_2 , por otro lado, el TiO_2 y ZrO_2 eran los que presentaban mejores resultados para la oxidación selectiva. Cabe resaltar que la presencia de centros ácidos Lewis (Al_2O_3 y TiO_2) en la superficie del catalizador mejora las propiedades catalíticas de estos catalizadores, aunque la alúmina se desactiva en las condiciones de reacción, debido a la formación de especies de azufre en la superficie del catalizador. Por otra parte, el Fe_2O_3 presenta una alta actividad catalítica pero la selectividad es muy pobre, el producto formado principalmente es el SO_2 .

Marsheneva y Mokriskii [78], estudiaron la actividad catalítica de numerosos óxidos metálicos, y establecieron el siguiente orden de actividad:

$\text{V}_2\text{O}_5 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{CoO} > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Sb}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgO} = \text{Cr}_2\text{O}_3$.
Aunque muchos de estos óxidos no son selectivos a la formación de azufre, V_2O_5 , Mn_2O_3 y MgO son los más selectivos.

En efecto, gran número de trabajos publicados han empleado estos óxidos metálicos como catalizadores para la oxidación selectiva de H_2S [64, 66, 78-84], y de entre ellos el vanadio parece ser el más activo a temperaturas moderadas con selectividades a

azufre elevadas. Aunque también han sido ampliamente estudiados los catalizadores de hierro soportados, ya que estos son los catalizadores efectivos en el proceso SuperClaus.

Terörde y col. [47], estudiaron la oxidación de H_2S empleando como catalizador óxido de hierro sobre distintos soportes. Según el estudio realizado el orden de actividad a 470K es el siguiente: $\text{Fe/SiO}_2 > \text{Fe/TiO}_2 > \text{Fe/ZrO}_2 \approx \text{Fe/Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/MgO}$. En todos los casos, al aumenta la temperatura aumenta la conversión pero también aumenta la formación de SO_2 (producto no deseado). Posteriormente, Parck y col. [85], adicionaron al óxido de hierro óxido de niobio, de esta manera se incrementa la actividad, debido a la mayor capacidad de reoxidación de estos catalizadores.

Por otra parte, también existen numerosos estudios en los que se emplean los catalizadores de óxido de hierro como adsorbentes del sulfuro de hidrógeno. En este sentido, se observa como el óxido de hierro tanto másico como soportado son buenos adsorbentes, en los cuales el sulfuro de hidrógeno se deposita en el material como azufre elemental, aunque también como sulfatos y sulfuros [86, 87].

A continuación nos centraremos más profundamente en los catalizadores de vanadio, ya que estos son más activos y más selectivos. Por ello, en los últimos años existen numerosos estudios empleando estos catalizadores en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno.

1.7.1.1 Catalizadores de vanadio soportados

Generalmente se han empleado óxidos metálicos como soporte (tales como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y arcillas pilareadas con Ti y con Zr) del vanadio, siendo la sílice el soporte más empleado. Los resultados de actividad y selectividad obtenidos con los diferentes tipos de soportes dependen de la naturaleza del soporte y/o del contenido de metal.

Uno de los soportes más empleados para la eliminación de sulfuro de hidrógeno de las corrientes de salida de las unidades Claus es la sílice, empleada comercialmente en el proceso SuperClaus, siendo el óxido de hierro la fase activa. Sin embargo, los estudios realizados por Chung y col. [88] demostraron que al emplear catalizadores de vanadio soportados sobre sílice se obtenían rendimientos a azufre superiores a los encontrados en

el proceso Superclaus. La ventaja del empleo de los catalizadores con vanadio es el empleo de cantidades estequiométricas de oxígeno, lo cual hace posible tratar corrientes de H_2S más concentradas, mientras que en el proceso Superclaus el catalizador está limitado a corrientes de concentración menor al 5% en volumen de H_2S .

Otros autores estudiaron la oxidación selectiva de H_2S sobre catalizadores de vanadio soportados sobre distintos óxidos metálicos [89-91]. Li y col. [89] estudiaron comparativamente la oxidación de H_2S sobre catalizadores de vanadio soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 y TiO_2 , así como el V_2O_5 másico (bulk). Los resultados obtenidos indican que el V_2O_5 soportado sobre TiO_2 presenta mayores rendimientos a azufre en comparación con los otros catalizadores. La velocidad de reacción específica a 180°C decrece en el siguiente orden: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Según ellos, la mayor actividad encontrada para el catalizador soportado sobre TiO_2 se debe a la fuerte interacción entre la superficie de la anatasa (TiO_2) y el óxido de vanadio, con la formación de una monocapa de especies VO_x , esto se debe a que la estructura de ambas fases (TiO_2 y V_2O_5) es similar.

Una vez visto que los catalizadores de vanadio soportados sobre distintos soportes son activos y selectivos en la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental. Se estudió el efecto del contenido de vanadio en estos catalizadores. Shin y col. [41] estudiaron el efecto del contenido de vanadio en los catalizadores soportados sobre SiO_2 a distintas temperaturas. Estos observan valores elevados de conversión y selectividad a azufre en un amplio rango de contenidos de vanadio, excepto para bajos contenidos de vanadio donde estos valores son menores. Además, observaron que los catalizadores con bajos contenidos de vanadio se desactivaban con el tiempo de reacción, cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 250°C . Sin embargo, los catalizadores con contenidos de vanadio superiores al 10% no presentaban desactivación incluso a temperaturas bajas de reacción, concluyendo que la fase bulk de vanadio debía ser más activa que la fase de vanadio dispersa. Resultados similares fueron presentados por Park y col. [92], según los cuales la conversión de H_2S aumentaba con el contenido de vanadio hasta un contenido de vanadio del 10%, a partir de este valor la adición de más vanadio no modificaba sustancialmente la actividad del catalizador.

Más recientemente, algunos autores han intentado mejorar la actividad catalítica de estos materiales. Bineesh y col. [93], sintetizaron catalizadores de vanadio soportados sobre óxido de titanio pilareado. Las ventajas de este catalizador con respecto al óxido de titanio es, principalmente, un aumento en el área superficial (estos catalizadores poseen un área superficial alrededor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$). Estos materiales presentan una alta conversión de H_2S y una baja selectividad a SO_2 (menor del 5%). Así, la conversión de H_2S incrementa con el contenido de vanadio hasta un máximo de vanadio de un 5% en peso de vanadio. Según ellos este máximo de actividad se debe a la alta dispersión del vanadio. Sin embargo, para contenidos de vanadio del 10% en peso la conversión de H_2S disminuye, debido a la disminución del área superficial y a la formación de cristales de V_2O_5 . Estos resultados no están de acuerdo con los obtenidos anteriormente por otros autores, en los cuales, la fase V_2O_5 es más activa que los vanadios dispersos, por lo que deberían considerarse otros puntos.

En el mismo sentido, Bineesh y col. [94] han presentado catalizadores de vanadio soportados sobre óxido de zirconio pilareado. Los resultados obtenidos sobre estos materiales son similares a los obtenidos empleando óxido de titanio pilareado. Se observa un máximo de conversión para la muestra con un contenido en vanadio del 6% en peso. Estos resultados son iguales que a los obtenidos con el óxido de titanio pilareado donde el vanadio disperso es más activo que la fase bulk V_2O_5 .

Song y col. [95] estudiaron el efecto de la adición de potasio sobre el 30% $\text{VOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ellos observaron que al adicionar altas cantidades de potasio la conversión disminuye en función del contenido de potasio. También se observa una mayor desactivación en los catalizadores con altos contenidos en potasio. Sin embargo, el catalizador con una relación $\text{K}/\text{V}=0,2$ no presenta desactivación y la actividad es comparable con la de la muestra sin potasio. Por otra parte, la selectividad a azufre elemental es ligeramente superior para el catalizador con potasio. Ellos explican este aumento en la selectividad debido a un aumento en la cristalinidad del vanadio, ya que la adición de pequeñas cantidades de potasio incrementa la cristalinidad del vanadio. Y

como se ha descrito anteriormente, la fase bulk del V_2O_5 es más activa que la fase dispersa.

1.7.1.2 Óxidos mixtos de vanadio

Los óxidos mixtos de vanadio han sido empleados como catalizadores en un número importante de procesos de oxidación y amoxidación parcial de hidrocarburos. Este es el caso de algunos catalizadores empleados industrialmente: catalizadores de V-Mo-O se emplean para la producción de anhídrido maleico a partir de benceno [96], los catalizadores de V-Bi-O se emplean para la amoxidación de tolueno [97], catalizadores V-P-O para la oxidación parcial de n-butano a anhídrido maleico [98], Mo-W-V-O para la oxidación de acroleína a ácido acrílico [99]. Pero también de catalizadores de interés más fundamental, y quizás industrial, como son los catalizadores de V-Mg-O para la oxidación deshidrogenativa de alcanos a alquenos [100], o catalizadores multicomponentes Mo-V-X-O para la oxidación y amoxidación de propano [53, 54] o la deshidrogenación oxidativa de etano [101].

Dado el interés aplicado por este tipo de catalizadores, Li y col. [36] estudiaron diferentes óxidos mixtos con vanadio como catalizadores de la reacción de oxidación selectiva de H_2S en fase gas. Los catalizadores estudiados fueron óxidos mixtos de V-Mo-O, V-Mg-O y V-Bi-O, estudiando la actividad catalítica en función de la relación V/Me (Me= Mo, Mg, Bi). Estos autores observaron que la conversión de sulfuro de hidrogeno variaba con la relación V/Me, con una actividad mayor que la observada para el óxido de vanadio puro. Estos resultados sugieren que la mezcla de óxidos metálicos exhibe un fuerte comportamiento sinérgico en la actividad catalítica para la oxidación selectiva. En lo que se refiere a la selectividad de estos materiales, los resultados también sugieren que la incorporación del óxido de molibdeno, óxido de bismuto u óxido de magnesio al óxido de vanadio mejora significativamente la selectividad a azufre.

Posteriormente Li y col. [102] realizaron un estudio similar pero empleando óxidos mixtos de V-Sb-O, observando que la mayor actividad se obtenía con el catalizador con una relación V/Sb=1. Los resultados de caracterización mostraron que la fase activa de

este óxido mixto era principalmente VSbO_4 [103], mientras que los resultados obtenidos mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X sugieren que los sitios de antimonio en el VSbO_4 podrían ser también responsables de la oxidación de sulfuro de hidrógeno.

Vista la mayor selectividad de los óxidos mixtos de vanadio, Shin y col. [104] estudiaron la actividad catalítica de diversos óxidos mixtos con vanadio. Así, estudiaron TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 y Bi_2O_3 (por su conocida actividad para la oxidación de H_2S), Ce_2O_3 , MoO_3 y MnO_2 (por ser buenos dadores de oxígeno, por lo que podrían transferir un oxígeno al VO_x reducido) y WO_3 (por su gran estabilidad a la sulfatación). De entre todos los óxidos mixtos estudiados, los catalizadores Ti-V-O_x , Bi-V-O_x , ZrV_2O_7 y Mn-V-O_x resultaron ser estables durante la oxidación de sulfuro de hidrógeno, mientras que el resto se desactivaban durante el periodo de tiempo estudiado.

Como se ha descrito anteriormente los óxidos mixtos de V-Mg presentan mayor rendimiento a azufre que el óxido de vanadio puro. Debido a esto, Li y col. [105] estudiaron posteriormente la oxidación de H_2S sobre ortovanadatos de tierras raras, ya que estos elementos presentan una electronegatividad (1,1-1,2) muy similar a la del magnesio (1,2). Este estudio se centro principalmente en cuatro óxidos mixtos (CeVO_4 , YVO_4 , LaVO_4 y SmVO_4). Los resultados obtenidos con estos catalizadores indican que los ortovanadatos estudiados presentan un rendimiento a azufre mayor que el obtenido con V_2O_5 . Este mayor rendimiento a azufre se ha explicado en términos de la reducibilidad del catión. Así, parece más difícil eliminar un oxígeno de red del enlace $\text{R}_E\text{-O-V}$ en los R_EVO_4 que en el enlace V-O-V en el V_2O_5 dado que los potenciales de reducción en disolución acuosa para los iones R_E^{+3} están alrededor de -2,3 V, mientras que el potencial de reducción en disolución acuosa del V^{+5} es de 1,0 V. La comparación entre la actividad catalítica de los ortovanadatos de tierras raras (R_EVO_4) y los óxidos de tierras raras (R_EO_3), sugieren que los cationes vanadio en R_EVO_4 son los sitios activos para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno, y que la reacción debe ser catalizada principalmente por el ciclo redox V^{+5} y V^{+4} . Por otra parte, de entre todos los óxidos estudiados el YVO_4 presentó una velocidad de reacción mayor, probablemente debido a la mayor área superficial de este material. Sin embargo, el rendimiento a azufre decrece en el siguiente

orden: $\text{CeVO}_4 > \text{YVO}_4 > \text{SmVO}_4 > \text{LaVO}_4$. Por tanto, de este estudio se puede concluir que los ortovanadatos de tierras raras son activos y selectivos a la oxidación de sulfuro de hidrógeno.

En este sentido, se han realizado varios estudios empleando tierras raras [35, 37, 106]. Yasyerli y col. [37] estudiaron la actividad catalítica de óxidos mixtos de V-Ce-O con distintas relaciones V/Ce. Los resultados obtenidos muestran que el catalizador que presenta mejores resultados es el que posee una relación $\text{V/Ce} = 1$. Esta mejor actividad de este catalizador puede ser explicada por el hecho de que el área superficial de este es mucho mayor que el resto de materiales. Además este material presenta una única fase cristalina (CeVO_4), mientras que los materiales con distintas relaciones V/Ce presentan más de una fase cristalina. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Li y col., en el que se sugería que la fase activa en estos materiales es el R_2VO_4 [105].

Sin embargo, y aunque los ortovanadatos de tierras raras presentan rendimientos a azufre superiores al óxido de vanadio, estos valores no son lo suficientemente altos como para ser considerados para un proceso industrial. Por ello Li y col. [35] desarrollaron nuevos materiales (empleando también promotores) que presentaran un mayor rendimiento a azufre y un amplio rango de temperaturas de operación. Este es el caso de la incorporación de óxido de antimonio a LaVO_4 dado que, anteriormente [103], ya habían estudiado el efecto positivo en la actividad catalítica (y el rendimiento a azufre) de la incorporación de óxido de antimonio en vanadatos de magnesio. Los resultados muestran que este material presenta conversiones de H_2S y selectividades a azufre cercanas o iguales al 100% en un amplio rango de temperaturas estudiadas. La mejor actividad de estos materiales en comparación con el Mg-V-Sb puede ser explicada en términos de sitios aislados del vanadio, ya que el radio iónico del La^{+3} es de 1,061 Å, el cual es significativamente superior que el del Mg^{+2} (0,72 Å). Por tanto, en el material La-V-Sb los vanadios se encontraran más aislados que en el material Mg-V-Sb. En definitiva, la incorporación de antimonio favorece una disminución del estado de oxidación medio del vanadio así como de la concentración de sitios aislados, lo cual mejora las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos.

Posteriormente se realizó un estudio más detallado sobre los catalizadores tipo $R_E\text{-V-Sb-O}$ [107]. Li y col. estudiaron el efecto del tamaño del R_E y su electronegatividad en los catalizadores $R_E\text{-V-Sb-O}$ ($R_E = \text{Sm, Y, La}$). Los resultados muestran un aumento en la selectividad a azufre al aumentar el radio iónico del lantánido. Por tanto, la selectividad a azufre presenta la siguiente tendencia: $\text{La-V-Sb} > \text{Sm-V-Sb} > \text{Y-V-Sb}$. Es conocido que la introducción de ciertos cationes favorece la formación de centros aislados, los cuales parecen ser más selectivos, por ello cuanto más grande es el lantánido más favorecido debería estar la formación de sitios aislados. Otro factor importante a tener en cuenta, es la electronegatividad del lantánido, ya que cuanto más electronegativo es el elemento mayor será la adsorción del azufre y, por tanto, mayor probabilidad de que el azufre se oxide totalmente, formándose dióxido de azufre, lo cual implicaría una disminución de la selectividad a azufre. En este sentido, la electronegatividad de los elementos disminuye en el siguiente orden: $\text{Y} > \text{Sm} > \text{La}$. Según los resultados obtenidos en su estudio el catalizador más selectivo es el La-V-Sb , lo cual coincide con el catalizador que presenta mayor radio iónico y menor electronegatividad. Así, el radio iónico del lantánido y su electronegatividad son factores importantes a tener en cuenta para la elección de promotores en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.

1.7.2 Desactivación del catalizador

Muchos autores observaron cierta desactivación del catalizador a medida que la reacción transcurre en el tiempo. Este problema ya era conocido con anterioridad, ya que el catalizador del proceso Claus (la bauxita) se desactiva debido a la formación de especies sulfatadas en la superficie del catalizador. En este sentido, se han realizado diferentes estudios para elucidar los posibles problemas de desactivación del catalizador.

Shin y col. [41] estudiaron los factores de desactivación del VO_x/SiO_2 . Observaron una mayor desactivación para los catalizadores con bajos contenidos en vanadio, sugiriendo que el H_2S consume oxígenos del óxido de vanadio y el oxígeno alimentado reoxida los sitios de vanadio reducidos. La mayor desactivación del catalizador con menor contenido en vanadio se puede explicar debido a que la reoxidación por parte del O_2

alimentado es más lenta que la velocidad de reducción del H_2S , especialmente si se trabaja a temperaturas bajas. Los resultados de caracterización mediante XPS de estos catalizadores después de ser empleados en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno mostraron cambios importantes: i) la reducción del vanadio, de V^{+5} a V^{+4} ; ii) la presencia de azufre elemental; iii) la formación de especies de sulfato de vanadilo en la superficie del catalizador. Debemos destacar que, la desactivación se produce a temperaturas bajas de reacción ($< 250^\circ\text{C}$), al aumentar la temperatura los catalizadores son estables, pero la selectividad a azufre elemental es menor. Experimentos en presencia y ausencia de oxígeno en la alimentación, sobre catalizadores de V_2O_5 [108] demostraron que la desactivación de estos catalizadores a 240°C se debe, principalmente, a la reducción del vanadio originado por la lenta velocidad de reoxidación del V_2O_5 , lo cual demuestra que la sulfatación no es la principal causa de desactivación de estos materiales.

Park y col. [42] estudiaron la desactivación del VOx/SiO_2 y VOx/TiO_2 a 260°C . Estos autores observaron una desactivación menor en comparación con los resultados de Shin, lo cual podría deberse a las mayores temperaturas utilizadas en este estudio. Por tanto, un factor clave en la desactivación de los catalizadores es la temperatura de reacción: el principal problema es que la reoxidación por parte del O_2 alimentado es más lenta que la velocidad de reducción por el H_2S . Al aumentar la temperatura de reacción se aumenta la velocidad de reoxidación, pero también la combustión de azufre. Por otro lado, también observaron que la desactivación del VOx/TiO_2 era menor que la desactivación del VOx/SiO_2 . La menor desactivación del VOx/TiO_2 se puede explicar en función de sus propiedades redox, ya que los experimentos realizados de TPR y TPO muestran la gran facilidad de este material para la reducción y la reoxidación, así como para la mayor estabilidad frente a la sulfatación.

Bineesh y col. [94] observaron resultados similares a los casos anteriores. Así, ellos observaron una reducción parcial del V^{+5} a V^{+4} en los catalizadores estudiados en la oxidación de H_2S a 280°C . Esta reducción es la causa principal de la desactivación observada en función del tiempo de reacción. Además, en este trabajo se demuestra que el catalizador se regenera fácilmente con oxígeno a una temperatura mayor a la empleada

en la reacción, mostrando una buena reproducibilidad de los resultados durante cinco ciclos de reacción-reoxidación consecutivos.

Sin embargo existen pocos estudios sobre la desactivación de los óxidos metálicos mixtos. Shin y col. [104] estudiaron la oxidación parcial de H_2S sobre diferentes óxidos mixtos que contienen vanadio. La mayoría de los catalizadores se desactivaron a medida que transcurre la reacción. Por ejemplo, el BiVO_x y FeVO_x se transformaban en BiS_2 y FeS_2 y un material amorfo ($\text{VO}_{2,5-x}$): i) mientras que el FeS_2 es inactivo en la reacción el BiS_2 era activo y estable a 250°C ; ii) El V_2O_5 se reduce finalmente a VO_2 . En este sentido, los factores predominantes en la desactivación de los óxidos mixtos son los mismos que en los catalizadores de vanadio soportados, es decir, la reducción parcial del vanadio debido a la baja velocidad de reoxidación del catalizador en las condiciones de reacción y la posible formación de compuestos de azufre de algunos de los elementos incorporados.

1.7.3 Variables de reacción

Un factor muy importante en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental es la composición de la mezcla de reacción, y más específicamente, la relación $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ en los gases alimentados. Numerosos estudios se han llevado a cabo variando la relación de los reactivos.

Según Kalinkin y col. [90] para una relación molar de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5-1$ el producto principal de la reacción es azufre elemental. Sin embargo, un incremento de la relación molar $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} > 2$ el producto principal de la reacción es SO_2 .

Shin y col. [41] estudiaron el efecto de la relación molar de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ en la conversión de H_2S y la selectividad a azufre sobre un catalizador de VO_x/SiO_2 , variando la concentración de oxígeno de 2 a 5% en volumen, mientras que la concentración de H_2S la mantuvieron constante en 5% en volumen. En la figura 1.14 se muestran los resultados obtenidos por estos autores. La conversión incrementa de 72% (para una relación $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 0,4) a 99% (para una relación $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 1,0), mientras que la selectividad disminuye de un 98 a 42%, respectivamente, lo que sugiere que el mayor rendimiento a azufre

elemental se encuentra para una relación de O_2/H_2S igual a la relación estequiométrica, es decir $O_2/H_2S = 0,5$.

En efecto, en la mayoría de los trabajos publicados se emplea una cantidad estequiométrica de O_2/H_2S . Sin embargo, existen diferentes publicaciones, en las cuales la relación O_2/H_2S es diferente a la estequiométrica. Este es el caso de los trabajos de Li y col. [36, 89, 102, 103, 105], en los cuales se emplea una relación $O_2/H_2S = 5$. En estos experimentos aumenta la conversión de H_2S pero disminuye la selectividad a azufre.

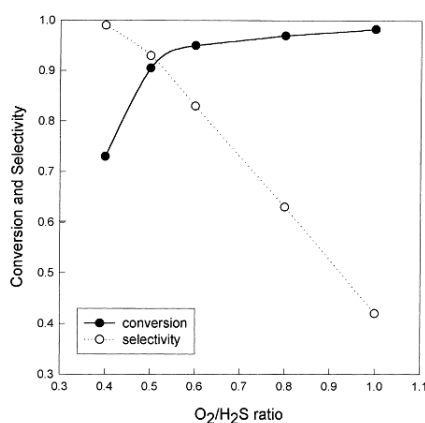


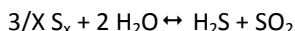
Figura 1.14: Conversión de H_2S (●) y selectividad a S (○) en función de la relación O_2/H_2S [41].

Otro factor importante a tener en cuenta es la temperatura de la reacción de oxidación catalítica de H_2S . Existen numerosas publicaciones en las cuales se estudia la oxidación en función de la temperatura de reacción. La tendencia general es que a medida que aumenta la temperatura de la reacción aumenta la conversión pero disminuye la selectividad a azufre. Por tanto, se debe emplear en cada caso la temperatura óptima que maximice la conversión de H_2S y que minimice la formación de SO_2 . El rango de temperaturas más habitualmente empleado es de 200-300°C. En el caso de los catalizadores de vanadio soportados se observa un rendimiento máximo para temperaturas de reacción entre 200 y 220°C dependiendo del material empleado como soporte. Resultados similares también se observan cuando se emplean catalizadores basados en óxidos mixtos de vanadio.

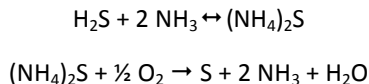
Cabe destacar que según lo dicho hasta el momento la formación de dióxido de azufre depende no solo de la relación O_2/H_2S sino que también de la temperatura de reacción, y por tanto se deben tener en cuenta ambos factores para determinar las condiciones de reacción.

En muchas ocasiones los gases residuales de las plantas Claus (gas ácido), además de contener H_2S contiene otras impurezas. Entre las más importantes se encuentra el vapor de agua y vapor de amoníaco.

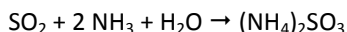
El agua es un importante inhibidor de la reacción de oxidación selectiva, ya que si el catalizador trabaja en presencia de grandes cantidades de vapor de agua se puede producir la reacción inversa de Claus:



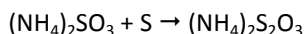
Sin embargo, la presencia de amoníaco favorece la conversión de sulfuro de hidrógeno ya que el amoníaco reacciona fácilmente con el H_2S para formar sulfuro amónico $[(NH_4)_2S]$, el cual se oxida fácilmente para formar azufre [109, 110]:



Por otra parte, el NH_3 puede reaccionar con el SO_2 y formar sulfito amónico. Por tanto, la selectividad a SO_2 disminuirá. Además, esta reacción se ve favorecida en presencia de agua:



Por último, el sulfito amónico puede reaccionar con azufre para formar tiosulfato amónico:



Por tanto, la presencia de amoníaco favorece la conversión de H_2S y disminuye la formación tanto de SO_2 como de azufre elemental, ya que el producto formado principalmente es el tiosulfato amónico (ATS).

En este sentido existen numerosas publicaciones, en las cuales se estudia la influencia de la presencia de H_2O [41, 94, 104] ó $H_2O + NH_3$ [42, 92, 110-112] en la

corriente de alimentación. En todos los casos la presencia de agua en la alimentación disminuye la conversión de H_2S y la selectividad a azufre elemental. Según los trabajos esta disminución en la actividad catalítica puede deberse a una competencia entre el H_2S y el H_2O por los centros activos del catalizador, además de que el exceso de agua también promueve la reacción inversa de Claus.

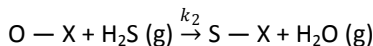
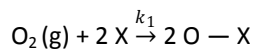
Por otra parte, la conversión de H_2S en los experimentos en los que se incorpora NH_3 es mayor. Esto puede deberse en parte a la reacción entre H_2S y NH_3 como se ha mostrado anteriormente. Sin embargo, si se adiciona además H_2O a la mezcla de reacción, disminuye la conversión de H_2S , debido a que la presencia de agua inhibe la reacción Claus. Sin embargo la formación de SO_2 es muy pequeña o nula, probablemente porque el vapor de agua acelera la reacción entre el NH_3 y el SO_2 .

1.7.4 Cinética y mecanismos de reacción para la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental

Uno de los primeros estudios del mecanismo de oxidación de sulfuro de hidrógeno fue realizado sobre carbón activo. Steijns y col. [113] estudiaron la oxidación de H_2S sobre carbón activo. Observaron que la velocidad de formación del SO_2 era mucho más lenta que la formación de azufre elemental a bajas temperaturas, mientras que se observó una alta energía de activación para la formación del SO_2 (la cual es alrededor de 125 kJ mol^{-1}). Ghosh y col. [114] confirmaron lo expuesto anteriormente y calcularon la energía de activación para la formación de azufre a temperaturas moderadamente bajas ($150\text{-}200^\circ\text{C}$), observando valores para la energía de activación entre 8 y 50 kJ mol^{-1} dependiendo de las condiciones de trabajo. Estos valores son, por tanto, muy inferiores a los encontrados para la formación de dióxido de azufre a la misma temperatura.

En un principio se estudiaron dos posibles mecanismos para la oxidación de sulfuro de hidrógeno sobre carbón activo [61]:

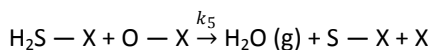
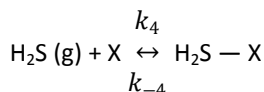
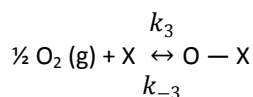
- i) Mecanismo Mars-van Krevelen basado en un mecanismo de oxidación-reducción:



En el que la ecuación cinética, descrita por Zhenglu y col. [115], vendría dado por:

$$(r_{\text{H}_2\text{S}}) = -A \frac{dP_{\text{H}_2\text{S}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_{\text{O}_2}^{0.5} C_{\text{H}_2\text{S}}}{k_1 C_{\text{O}_2}^{0.5} + k_2 C_{\text{H}_2\text{S}}}$$

ii) Mecanismo Langmuir-Hinshelwood, basado en un mecanismo de adsorción:



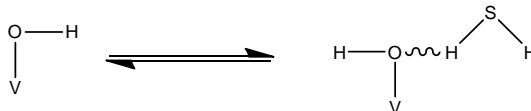
En la que la ecuación de adsorción, del tipo Langmuir-Hinshelwood, descrita por Zhenglu y col. [115] sería:

$$(r_{\text{H}_2\text{S}}) = -A \frac{dP_{\text{H}_2\text{S}}}{dt} = \frac{k_5 k_4 k_3 C_{\text{O}_2}^{0.5} C_{\text{H}_2\text{S}}}{(1 + k_3 C_{\text{O}_2}^{0.5} + k_4 C_{\text{H}_2\text{S}})^2}$$

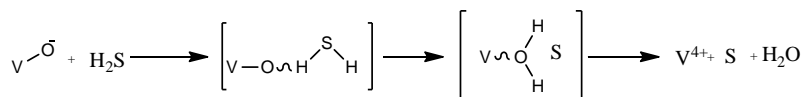
donde X es el catalizador, k_1 - k_5 son las constantes de velocidad de la reacción, C_{O_2} y $C_{\text{H}_2\text{S}}$ son las concentraciones de oxígeno y sulfuro de hidrógeno respectivamente. Sin embargo, según Zhenglu y col. [115] el mecanismo Mars-van Krevelen representaba mejor los datos experimentales para la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental empleando carbón activo como catalizador.

La espectroscopia IR también se ha empleado para estudiar el mecanismo de reacción del sulfuro de hidrógeno en la superficie del $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados obtenidos por Dobrynkin y col. [116] muestran diferencias en la adsorción del H_2S dependiendo del contenido de V_2O_5 en el catalizador. Los catalizadores con bajos contenidos de vanadio se caracterizan por dos tipos de adsorción: i) la adsorción física y ii)

la adsorción disociativa. La adsorción física del H_2S sobre el catalizador ocurre en sitios de la superficie del V_2O_5 inactivos:



En la adsorción disociativa, el H_2S intercambia un oxígeno de los sitios activos de la superficie del catalizador $\text{V}=\text{O}$ por el azufre de la molécula de H_2S :



Sin embargo, una parte de la adsorción disociativa del H_2S también ocurre sobre la superficie de la alúmina, libre de V_2O_5 , formándose Al_2S_3 . Por lo que se podría facilitar la formación de depósitos de azufre en la superficie del soporte.

Por otro lado, los catalizadores con altos contenidos en vanadio sólo presentaron la adsorción disociativa, y fueron los catalizadores que mejores rendimientos a azufre mostraron.

Por otro lado, el mecanismo de oxidación de sulfuro de hidrogeno en azufre también fue investigado empleando óxidos mixtos de V-Sb-O como catalizadores [102]. Los resultados experimentales muestran que la velocidad de reacción de la oxidación de H_2S a azufre es de primer orden respecto a la concentración de H_2S y es independiente de la concentración de oxígeno, cuando la relación molar $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 1$. Por tanto, la ecuación de velocidad puede escribirse como:

$$(r_{\text{H}_2\text{S}}) = -k C_{\text{H}_2\text{S}}$$

donde $k = A \exp (-E/RT)$; siendo E la energía de activación en KJ mol^{-1} . El valor de energía de activación encontrado para la oxidación selectiva de H_2S sobre estos catalizadores fue de 53 kJ mol^{-1} .

1.8 OBJETIVOS

De lo publicado hasta el momento se desprende que es posible optimizar sistemas catalíticos para la oxidación selectiva de H_2S a azufre elemental, y que probablemente los catalizadores con vanadio son uno de los tipos de catalizadores que podrían ser de gran interés. Sin embargo, hasta el momento no está del todo aclarado si es posible obtener sistemas catalíticos, activos, selectivos y estables.

En ese sentido, se han preparado inicialmente catalizadores de vanadio soportado sobre diferentes soportes (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y un fosfato de circonio mesoporoso), y con diferentes contenidos de vanadio, para poder evaluar la influencia de las características del catalizador sobre las propiedades catalíticas de estos materiales.

Por otra parte, y dado que el V_2O_5 es activo, selectivo y precursor de una fase cristalina estable en las condiciones de reacción empleadas, es decir el V_4O_9 , se ha estudiado la influencia de la incorporación de metales alcalinos al V_2O_5 en sus propiedades catalíticas para la oxidación de H_2S .

Sobre los catalizadores más selectivos (soportados y másicos) se ha llevado a cabo un estudio en condiciones operando empleando Raman y XAS, lo que nos ha ayudado a comprender las etapas de activación del catalizador y la importancia de las características del catalizador en la actividad, selectividad y estabilidad de estos catalizadores durante la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental.

Por último, y dados que los óxidos no estequiométricos de vanadio son de interés para esta reacción, se ha estudiado la síntesis, caracterización y propiedades catalíticas de bronce de Mo y/o W con vanadio. Dadas las particulares propiedades catalíticas y físico-químicas (en el que estos materiales pueden presentar propiedades redox y ácidas), se ha llevado a cabo un estudio comparativo de los catalizadores más efectivos en la oxidación parcial de H_2S con una reacción de interés aplicado como es la transformación selectiva, y en un solo paso, de glicerol a ácido acrílico.

En cada uno de los capítulos se presenta la bibliografía requerida en cada caso, y al final se presenta un capítulo en donde se muestran los resultados y las conclusiones más interesantes.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. J. Berzelius, *Jahresberichte*; 15 (1835) 237.
- [2] R. A. Sheldon, *Chemtech*; 24 (1994) 38.
- [3] Kyoto Protocol, URL: http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php
- [4] Environmental Protection Agency, USA, URL: <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>
- [5] G. Centi, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo, *Catalysis Today*; 75 (2002) 1.
- [6] J. N. Armor, *Applied Catalysis B: Environmental*; 1 (1992) 221.
- [7] Ley 38/1972, de 22 de Diciembre, de Protección del Ambiente Atmosférico, BOE 309 (1972)
- [8] J. A. Mendoza, M. T. Montañes, A. E. Palomares, *Ciencia y tecnología del medio ambiente*, Universitat Politècnica de València, **1998**.
- [9] H. Stocker, Seager, S.L, *Química ambiental: contaminación del aire y del agua*, Blume, España, **1981**.
- [10] K. Wark, Warner, C.F, *Contaminación del aire: origen y control*, Limusa, México, **1996**.
- [11] J. G. Prato, Ph.D. thesis, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) 2004.
- [12] J. G. Henry, Heinke, G.W, *Ingeniería ambiental*, Prentice-Hall Hispaamericana, México, **1999**.
- [13] N. De Nevers, *Ingeniería de control de la contaminación del aire*, McGraw-Hill Interamericana, México, **1997**.
- [14] A. Corma, A. E. Palomares, *Contaminación atmosférica y su control en polución y salud*, Rosa Campos de la Rosa, México, **1999**.
- [15] A. Piéplu, O. Saur, J. C. Lavalley, O. Legendre, C. Nédéz, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*; 40 (1998) 409
- [16] G. Busca, C. Pistarino, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*; 16 (2003) 363.
- [17] European Environment Agency, URL: <http://www.eea.europa.eu/>
- [18] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Perfil ambiental de España **2009**.
- [19] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, URL: <http://www.marm.es>
- [20] Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos,
- [21] M. P. Duncan, in: J. K. Kroschwitz, M. Howe-Grant, (Eds.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, **1997**.
- [22] V. Martínez, Ph.D. thesis, Universidad Nacional Autónoma de México 2000.
- [23] M. Sassi, A. K. Gupta, *American Journal of Environmental Sciences*; 4 (2008) 502.
- [24] G. Dupuy, M. Graulier, *Information Chimie; Spécial Catalyse* (1969) 33.
- [25] H. Baehr, *Refiner Natural Gasoline Manufacturer*; 17 (1938) 237.
- [26] Wikipedia, URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Claus_process
- [27] R. Larraz, Ph. D thesis, Universidad de la Laguna 1998.

- [28] Anon., *Sulphur*; 231 (1994) 35.
- [29] M. Capone, in: J. K. Kroschwitz, M. Howe-Grant, (Eds.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, **1997**.
- [30] B. G. Goar, E. Nasato, *Oil & Gas Journal*; 92 (1994) 61.
- [31] M. A. Muñecas Vidal, *Plantas de azufre*, Madrid, **2003**.
- [32] Anon., *The oil and gas journal*; 11 (1978) 88.
- [33] J. S. Eow, *Environmental Progress*; 21 (2002) 143.
- [34] B. G. Goar, *Proceedings - Laurance Reid Gas Conditioning Conference* (1989) 87.
- [35] K. T. Li, C. H. Huang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 45 (2006) 7096.
- [36] K. T. Li, M. Y. Huang, W. D. Cheng, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 35 (1996) 621.
- [37] S. Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu, *Catalysis Today*; 117 (2006) 271.
- [38] R. L. Kettner, N., *Oil & Gas Journal*; 86 (1988) 63.
- [39] A. L. Kohl, R. B. Nielsen, *Gas purification*, Gulf Professional Publishing, Houston, **1997**.
- [40] R. Kettner, T. Lubcke, N. Liermann, European patent 0078690 (Mobil Oil Corporation), **1983**
- [41] M. Y. Shin, C. M. Nam, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis A: General*; 211 (2001) 213.
- [42] D. W. Park, B. K. Park, D. K. Park, H. C. Woo, *Applied Catalysis A: General*; 223 (2002) 215.
- [43] J. A. B. Lagas, J.; Berben, P. H. , *Oil & Gas Journal* 86 (1988) 68.
- [44] P. F. M. T. van Nisselrooya, J. A. Lagasb, *Catalysis Today*; 16 (1993) 263.
- [45] P.H. Berban, J. W. Geus, US Patent 4818740, (VEG-Gasinstituut N.V. and Comprimo B.V.), **1989**
- [46] P. J. Van den Brink, J. W. Geus, US patent 5352422, (VEG-Gasinstituut N.V. and Comprimo B.V.), **1994**
- [47] R. J. A. M. Terörde, P. J. van den Brink, L. M. Visser, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *Catalysis Today*; 17 (1993) 217.
- [48] P. J. van den Brink, R. J. A. M. Terörde, J. H. Moors, A. J. van Dillen, J. W. Geus, in: P. Ruiz, B. Delmon, (Eds.), *New development in selective oxidation by heterogeneous catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [49] E. Nasato, R. S. MacDougall, J.A.Lagas, *Oil & Gas Journal*; 28 (1994) 45.
- [50] E.N.Goar, R.Steve, J.A.Lagas, *Oil & Gas Journal*; 92 (1994) 45.
- [51] P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifirò, *The Technology of Catalytic Oxidations. Chemical, Catalytic and Engineering Aspects*, Technip, Paris, **2001**.
- [52] G. Centi, F. Cavani, F. Trifiró, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum, New York, **2001**.
- [53] F. Ivars, Ph.D. thesis, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) 2010.
- [54] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, T. Weingand, *Topics in Catalysis*; 23 (2003) 5.
- [55] J. M. López Nieto, *Topics in Catalysis*; 41 (2006) 3.
- [56] J. Deleplanque, J. L. Dubois, J. F. Devaux, W. Ueda, *Catalysis Today*; 157 (2010) 351.

- [57] M. De Boer, *Catalysis Today*; 20 (1994) 97.
- [58] S. T. Choo, S. D. Yim, I. S. Nam, S. W. Ham, J. B. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*; 44 (2003) 237.
- [59] G. Coudurier, J. C. Védrine, *Catalysis Today*; 56 (2000) 415.
- [60] J.M. López Nieto, F. Trifiró, *The role of promoters in selective oxidation with mixed oxides based catalysts, in Advances in Catalyst Design*, vol.2 World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd., **1993**.
- [61] E. V. Konshenko, A. V. Balaev, F. R. Ismagilov, S. I. Spivak, R. R. Safin, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*; 37 (2001) 212.
- [62] J. Lee, J. Jun, N. K. Park, S. O. Ryu, T. J. Lee, *Korean Journal of Chemical Engineering*; 22 (2005) 36.
- [63] J. M. Nhut, P. Nguyen, C. Pham Huu, N. Keller, M. J. Ledoux, *Catalysis Today*; 91-92 (2004) 91.
- [64] A. A. Davydov, V. I. Marshneva, M. L. Shepotko, *Applied Catalysis A: General*; 244 (2003) 93.
- [65] M. Steijns, P. Mars, *Journal of Catalysis*; 35 (1974) 11.
- [66] M. Steijns, P. Mars, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*; 16 (1977) 35.
- [67] I. Coskun, E. L. Tollefson, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*; 58 (1980) 72.
- [68] A. K. Dalai, A. Majumdar, A. Chowdhury, E. L. Tollefson, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*; 71 (1993) 75.
- [69] R. Sreeramamurthy, P. G. Menon, *Journal of Catalysis*; 37 (1975) 287.
- [70] J. B. Hyne, *Oil & gas journal*; 70 (1972) 64.
- [71] B. A. J. Latif, J. W. Smith, *Powder Technology*; 27 (1980) 143.
- [72] T. J. Bandoz, *Journal of Colloid and Interface Science*; 246 (2002) 1.
- [73] A. Bagreev, T. J. Bandoz, *Carbon*; 39 (2001) 2303.
- [74] A. Bagreev, T. J. Bandoz, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 41 (2002) 672.
- [75] H. Li, Ph. D. thesis, University of Pittsburgh 2008.
- [76] J. H. Pi, D. H. Lee, J. D. Lee, J. Jun, N. K. Park, S. O. Ryu, T. J. Lee, *Korean Journal of Chemical Engineering*; 21 (2004) 126.
- [77] M. Ziólek, Z. Dudzik, *Zeolites*; 1 (1981) 117.
- [78] V.Marshneva, V.Mokrinskii, *Kinetics and Catalysis*; 29 (1988) 989.
- [79] T. N. Mashapa, J. D. Rademan, M. J. Janse van Vuuren, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 46 (2007) 6338.
- [80] J. H. Uhm, M. Y. Shin, J. Zhidong, J. S. Chung, *Applied Catalysis B: Environmental*; 22 (1999) 293.
- [81] M. A. Shields, P. D. Clark, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 47 (2008) 2248.
- [82] D. D. E. Koyuncu, S. Yasyerli, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 48 (2009) 5223.
- [83] X. Yang, D. W. Park, M. I. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 13 (2007) 265.

- [84] J. D. Lee, N. K. Park, K. B. Han, S. O. Ryu, T. J. Lee, H. K. Rhee, I. S. Nam, J. M. Park, *Studies in Surface Science and Catalysis; Volume 159* (2006) 425.
- [85] D. W. Park, B. G. Kim, M. I. Kim, I. Kim, H. C. Woo, *Catalysis Today; 93-95* (2004) 235.
- [86] X. Wang, J. Jia, L. Zhao, T. Sun, *Water, Air, & Soil Pollution; 193* (2008) 247.
- [87] K. J. Cantrell, S. B. Yabusaki, M. H. Engelhard, A. V. Mitroshkov, E. C. Thornton, *Environmental Science & Technology; 37* (2003) 2192.
- [88] J. S. Chung, S. C. Paik, H. S. Kim, D. S. Lee, I. S. Nam, *Catalysis Today; 35* (1997) 37.
- [89] K. T. Li, T. Y. Chien, *Catalysis Letters; 57* (1999) 77.
- [90] P. N. Kalinkin, O. N. Kovalenko, N. N. Kundo, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters; 74* (2001) 177.
- [91] P. Kalinkin, O. Kovalenko, O. Lapina, D. Khabibulin, N. Kundo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; 178* (2002) 173.
- [92] D. K. Park, Y. G. Cho, D. W. Park, H. C. Woo, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters; 74* (2001) 57.
- [93] K. V. Bineesh, D. R. Cho, S. Y. Kim, B. R. Jermy, D. W. Park, *Catalysis Communications; 9* (2008) 2040.
- [94] K. V. Bineesh, D. K. Kim, D. W. Kim, H. J. Cho, D. W. Park, *Energy & Environmental Science; 3* (2010) 302.
- [95] M. Song, M. Kang, K. Kim, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters; 78* (2003) 365.
- [96] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hil, New York, **1991**.
- [97] M. D. Lee, W. S. Chen, H. P. Chiang, *Applied Catalysis A: General; 101* (1993) 269.
- [98] N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, *Topics in Catalysis; 38* (2006) 147.
- [99] G. Mestl, *Topics in Catalysis; 38* (2006) 69.
- [100] M. A. Chaar, D. Patel, M. C. Kung, H. H. Kung, *Journal of Catalysis; 105* (1987) 483.
- [101] J. M. López Nieto, P. Botella, M. I. Vazquez, A. Dejoz, *Chemical Communications* (2002) 1906.
- [102] K. T. Li, N. S. Shyu, *Industrial & Engineering Chemistry Research; 36* (1997) 1480.
- [103] K. T. Li, Z. H. Chi, *Applied Catalysis B: Environmental; 31* (2001) 173.
- [104] M. Y. Shin, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis B: Environmental; 30* (2001) 409.
- [105] K. T. Li, Z. H. Chi, *Applied Catalysis A: General; 206* (2001) 197.
- [106] Ü. Kersen, R. L. Keiski, *Catalysis Communications; 10* (2009) 1039.
- [107] K. T. Li, C. H. Huang, in *The 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress*, Taipei, **2010**.
- [108] M. Y. Shin, D. W. Park, J. S. Chung, *Catalysis Today; 63* (2000) 405.
- [109] D.Chang, M.C.McGaugh, Unites State Patent 4765969, (The Dow Chemical Company), **1988**
- [110] M. I. Kim, D. W. Park, S. W. Park, X. Yang, J. S. Choi, D. J. Suh, *Catalysis Today; 111* (2006) 212.
- [111] B. G. Kim, W. D. Ju, I. Kim, H. C. Woo, D. W. Park, *Solid State Ionics; 172* (2004) 135.

- [112] B. G. Kim, D. W. Park, I. Kim, H. C. Woo, *Catalysis Today*; 87 (2003) 11.
- [113] M. Steijns, F. Derks, A. Verloop, P. Mars, *Journal of Catalysis*; 42 (1976) 87.
- [114] T. K. Ghosh, E. L. Tollefson, *Energy Processing/Canada*; 77 (1985) 16.
- [115] P. Zhenglu, H. S. Weng, F. Han Yu, J. M. Smith, *AIChE Journal*; 30 (1984) 1021.
- [116] N. M. Dobrynkin, A. A. Davydov, M. V. Batygina, A. A. Budneva, *Russian journal of physical chemistry*; 72 (1998) 913.



2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS UTILIZADOS

Los reactivos comerciales empleados en el trabajo experimental de la presente tesis se detallan a continuación:

2.1.1 Gases

Los gases utilizados en este estudio fueron suministrados por Abelló Linde, S. A., siendo éstos los siguientes:

- Helio
- Aire sintético
- Sulfuro de hidrógeno
- Dióxido de azufre
- Nitrógeno (obtenido directamente mediante un generador de N_2)

Todos los reactivos gaseosos utilizados llevan certificada una pureza > 99 %

2.1.2 Líquidos

A continuación se detallan los líquidos empleados:

- Agua ultrapura o miliQ (obtenida con un equipo MILLIPORE), sometida a un control de calidad diario.
- Agua desionizada (obtenida mediante filtros y resinas de intercambio), sometida a un control de calidad diario.
- Amoníaco 25%, NH_3 , Panreac
- Alcohol isobutilico, $(CH_3)_2CHCH_2OH$, Across
- Alcohol bencílico, $C_6H_5CH_2OH$, Merck
- Acetona, CH_3COCH_3 , Panreac
- Ácido clorhídrico, HCl, Scharlab
- Glicerol, $C_3H_8O_3$, Sigma-Aldrich

2.1.3 Sólidos

A continuación se detallan los sólidos empleados, así como los materiales empleados como soportes

- Metavanadato amónico , NH_4VO_3 , 99,5%, Sigma-Aldrich
- Óxido de silicio, SiO_2 , Basf-D-11-11
- Óxido de titanio, TiO_2 , Degussa
- Óxido de aluminio, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Girdler
- Pentóxido de vanadio, V_2O_5 , Sigma-Aldrich
- Cloruro de zirconilo octahidratado, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich
- Nitrato de plata, AgNO_3 ; Sigma-Aldrich
- Nitrato de litio, LiNO_3 , Sigma-Aldrich
- Nitrato de sodio, NaNO_3 , Riedel-de Haën
- Nitrato de potasio, KNO_3 , Merck
- Nitrato de cesio, CsNO_3 , Sigma-Aldrich
- Nitrato de rubidio, RbNO_3 , Across
- Heptamolibdato amónico tetra hidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Ácido fosfomolibdico, $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P} \cdot \text{aq}$, Fluka
- Sulfato de vanadilo hidratado, $\text{VOSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (X ca. 3,0-5,0), Sigma-Aldrich
- Sulfato de antimonio (III), $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, Fluka
- Dióxido de telurio, TeO_2 , Sigma-Aldrich
- Ácido telúrico, $\text{Te}(\text{OH})_6$, Sigma-Aldrich
- Oxalato de niobio, C_2NbO_4 , ABCR
- Ácido fosfowolfrámico, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, Sigma-Aldrich
- Metawolframato amónico, $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12} \cdot \text{XH}_2\text{O}$, Aldrich
- Ácido oxálico, $\text{HO}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$, Sigma-Aldrich
- Carburo de silicio, SiC , Carlo Erba

2.2 PRERARACIÓN DE CATALIZADORES

2.2.1 Preparación de catalizadores de vanadio soportados

2.2.1.1 Soportes utilizados

A continuación se detallan los materiales utilizados como soportes catalíticos para la preparación de catalizadores de vanadio soportados. Algunos de estos materiales se obtuvieron comercialmente.

- Óxido de silicio (SiO_2): sílice amorfa AEROSIL calcinada a 800°C , ($S_{\text{BET}} = 186 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- Óxido de titanio (TiO_2): P-25 Degussa, ($S_{\text{BET}} = 58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- Óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$): Girdler T126, ($S_{\text{BET}} = 188 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- Óxido de zirconio (ZrO_2): la obtención de este óxido se ha realizado por calcinación del correspondiente hidróxido metálico, siguiendo un procedimiento descrito en la literatura [1].

El hidróxido metálico ($\text{Zr}(\text{OH})_4$), se sintetizó a partir de una disolución acuosa de cloruro de zirconilo octahidratado por hidrólisis con amoníaco a temperatura ambiente. Se preparo una disolución (0,4 M) en agua miliQ de la sal. Sobre esta se adiciono, a una velocidad controlada (8 ml h^{-1}) mediante bomba perfusora, el amoníaco (25% en peso), hasta alcanzar un pH final de 8,00. Durante todo el proceso la mezcla permanece en agitación vigorosa (410 rpm). El gel de síntesis obtenido se lava, por filtración, con agua destilada. Se realiza el lavado hasta la completa eliminación de los cloruros (test de nitrato de plata). Finalmente, el gel se deja secar a 175°C , durante 16 horas. ($S_{\text{BET}} = 44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

- Fosfato de zirconio mesoporoso (PPH): se sintetizo de acuerdo a un procedimiento reportado anteriormente en la literatura [2].

La síntesis del fosfato de zirconio mesoporoso se realizó usando un precursor del cetiltrimetilamonio (CTMA) para expandir el fosfato de zirconio. Este se ha preparado a partir de una disolución acuosa del surfactante iónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr) en n-propanol bajo agitación y calentamiento suave durante 10 minutos. A continuación y manteniendo la agitación constante se añadió H_3PO_4 (85%). En último lugar, se añadió el tetra n-propóxido de zirconio (IV) (70%). El sólido obtenido (CTMA-ZrP)

se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 3 días, tras los cuales se centrifugó y se lavó con agua destilada. Tras retirar el sólido adherido se suspendió en agua destilada y en una disolución de hexadecilamina en n-propanol. Después de un día en agitación se añadió una disolución de TEOS en n-propanol como precursor de las galerías de sílice y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 3 días. El sólido obtenido se centrifugó, se lavó con etanol y secó a 120°C en aire. Luego se calcinó a 550°C durante 6 horas para retirar la materia orgánica. ($S_{\text{BET}} = 556 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). En la figura 2.1 se observa el esquema de síntesis de este material.

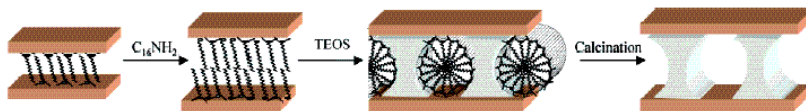


Figura 2.1 Esquema de síntesis del fosfato de zirconio mesoporoso

2.2.1.2 Preparación de catalizadores soportados mediante impregnación húmeda

Los catalizadores de óxidos de vanadio se prepararon mediante la impregnación del soporte de una disolución acuosa de NH_4VO_3 . Para ello, se preparó una disolución con la cantidad de metal que se necesita introducir en la muestra, en una proporción de 10ml disolución/g soporte. A esta disolución se le añade la muestra que se quiere impregnar y se introduce en un evaporador rotatorio para eliminar el exceso de disolvente. El sólido resultante se secó a 100°C durante 12 horas. Posteriormente, se calcinó en un flujo de aire a 550°C durante 4 horas. Los catalizadores preparados por este método se nombraron nV-sop, donde n indica el contenido en vanadio en % en peso y sop indica el tipo de soporte empleado.

2.2.2 Preparación de catalizadores de vanadio promovidos con metales alcalinos

Los catalizadores de vanadio dopados con metales alcalinos han sido preparados mediante impregnación. Se disuelve la cantidad necesaria de reactivo (nitrato del alcalino) a impregnar. Se pesa la cantidad exacta de sólido a impregnar (NH_4VO_3) en un recipiente

de cerámica. Se va añadiendo, gota a gota, la disolución del reactivo a impregnar sobre el sólido, homogeneizando al mismo tiempo con la ayuda de una espátula, de modo que al final el sólido quede mojado (como una pasta homogénea) pero sin líquido sobrenadante. El sólido impregnado se seca a 100°C durante 6 horas aproximadamente. Posteriormente se calcina a 550°C durante 2 horas.

2.2.3 Preparación de catalizadores bronce de vanadio, V_4O_9

Los bronce de vanadio se prepararon a partir de V_2O_5 por tratamiento en un ambiente reductor [3]. En un matraz redondo de dos bocas, equipado con una trampa para separar el agua (Dean-Stark), se pesa la cantidad necesaria de V_2O_5 . El sistema es purgado con una corriente de nitrógeno para desplazar todo el oxígeno. Para conseguir una atmósfera inerte, se deja la muestra durante 15 minutos en una corriente de nitrógeno. Una vez purgado el sistema, se añade el disolvente. Se emplea como disolvente alcohol isobutilico, o una mezcla de alcohol isobutílico y alcohol bencílico, y se deja a reflujo a 125°C entre 4-48 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reducción, la mezcla de síntesis se filtra a vacío y se lava con acetona. El sólido obtenido se deja secar a vacío en el sistema de filtración y finalmente se introduce en una estufa a 60°C durante 12 horas. En la tabla 2.1 se muestran los diferentes sólidos obtenidos variando las condiciones de síntesis.

Tabla 2.1: Variables de síntesis

Muestra	Disolvente reducción	Bencílico/isobutílico	Tiempo de reducción (h)
RI1	Isobutílico	∞	4
RI2	Isobutílico	∞	48
RIB1	Isobutílico + Bencílico	0,5	4
RIB2	Isobutílico + Bencílico	1	4
RIB3	Isobutílico + Bencílico	1	6
RIB4	Isobutílico + Bencílico	1	48

2.2.4 Preparación de catalizadores bronce de molibdeno y/o wolframio con vanadio

El método más empleado para preparar este tipo de catalizadores ha sido el método hidrotermal que consiste en la preparación de un gel acuoso en el que se encuentra la mezcla de sales de los distintos metales que se van a emplear en la síntesis. El gel así obtenido se introduce en un recipiente de teflón, y este en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave está provisto con un sistema de dos válvulas que permite introducir una corriente de N_2 la cual desplaza el O_2 y crea una atmósfera inerte en el interior del recipiente de síntesis, ajustando finalmente la presión de N_2 a 1 bar.

Por otro lado, los catalizadores bronce hexagonales de molibdeno con vanadio han sido preparados por el método de co-precipitación (slurry), el cual consiste en obtener una mezcla homogénea de las disoluciones acuosas de cada una de las diferentes sales de metal, y posteriormente evaporar completamente el agua hasta sequedad.

A continuación se detallan más detenidamente el procedimiento empleado para la obtención de cada fase.

2.2.4.1 Bronce ortorrómbico (OTB)

Los catalizadores Mo-V-X ($X = Sb$ ó Te) se prepararon mediante el método hidrotermal, para ello, se preparó una disolución de heptamolibdato amónico y óxido de telurio ó sulfato de antimonio, la cual se disuelve a $80^\circ C$. Una vez disuelta se añade una disolución de sulfato de vanadilo. El gel de síntesis se introduce en un recipiente de teflón, y este a su vez en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se introduce en una estufa a $175^\circ C$ durante 72 horas. El precursor resultante se filtra a vacío, se lava con agua destilada y se seca a $100^\circ C$ durante 16 horas. Finalmente, se calcinaron a $600^\circ C$ en una corriente de N_2 durante 2 horas.

2.2.4.2 Bronce hexagonal (HTB)

Los bronce con estructura hexagonal se han preparado por dos procedimientos distintos, dependiendo de si el material contiene molibdeno o wolframio. Los materiales

con molibdeno han sido preparados por el método de co-precipitación, en cambio los materiales con wolframio han sido preparados empleando el método hidrotermal.

Bronces hexagonales Mo-V-X

Los catalizadores Mo-V-X (X = Sb ó Te) con estructura hexagonal se prepararan a partir de una disolución acuosa (150 mL) de heptamolibdato amónico, sulfato de vanadilo y óxido de telurio ó sulfato de antimonio. La mezcla acuosa se homogeneiza mediante agitación magnética dentro de un matraz de fondo redondo introducido en un baño a 80°C durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se coloca el matraz en un evaporador rotatorio a vacío, hasta que la totalidad del agua se evapore y el sólido quede relativamente seco. Posteriormente, el sólido se seca en la estufa a 100°C durante 12 horas. Finalmente, el sólido se calcina a 600°C durante 2 horas en una corriente de N₂.

Bronces hexagonales W-V-X

Los catalizadores W-V y W-V-X (X = Nb) con estructura hexagonal se prepararan a partir de una disolución de metawolframato amónico, a la cual se le ajusta el pH a 1 con una disolución de HCl (3M). Posteriormente, se adiciona una disolución de sulfato de vanadilo. La mezcla de estas disoluciones se agita en un baño a 80°C. En el caso de los catalizadores con niobio, una vez homogeneizada la disolución se añade el oxalato de niobio, el cual ha sido disuelto en H₂O a 80°C. Se mantiene en el baño a 80°C durante 10 minutos. El gel de síntesis se introduce en un recipiente de teflón, y este a su vez en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se introduce en una estufa a 175°C durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente, se abre el recipiente y se filtra a vacío la mezcla de síntesis. El sólido obtenido se lava con agua destilada se deja secar a vacío en el mismo sistema. Después se introduce en una estufa a 100°C durante 16 horas. Finalmente, se calcina a 600°C en una corriente de N₂ durante 2 horas.

Debemos resaltar que el catalizador que ha sido preparado sin vanadio (óxido de wolframio hexagonal), necesita la presencia de un reductor en el gel de síntesis para

poder formar la fase hexagonal. En ese sentido, en este catalizador se ha adicionado un exceso de ácido oxálico en el gel de síntesis.

2.2.4.3 Bronce tetragonal (TTB)

Los catalizadores Mo-W-V-Nb-Te-P se prepararon mediante el método hidrotermal, para ello, se preparó una disolución de ácido fosfomolibdico, la cual se disuelve a 80°C. En los casos en los que los catalizadores contienen wolframio, se prepara otra disolución de ácido fosfowolfrámico del mismo modo que la de molibdeno. La disolución de ácido fosfotwolfrámico se adiciona sobre la otra disolución. A esta mezcla se le adiciona óxido de telurio (en los catalizadores que contiene telurio) y se deja agitando durante 10 minutos a 80°C. Posteriormente se adiciona una disolución de sulfato de vanadilo y una disolución de oxalato de niobio, la cual se ha disuelto a 80°C. La mezcla con todas las sales se deja a 80°C durante 10 minutos. El gel de síntesis se introduce en un recipiente de teflón, y este a su vez en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se introduce en una estufa a 175°C durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente, se abre el recipiente y se filtra a vacío la mezcla de síntesis. El sólido obtenido se lava con agua destilada se deja secar a vacío en el mismo sistema. Después se introduce en una estufa a 100°C durante 16 horas. Finalmente, se calcinan a 700 ó 800°C en una corriente de N₂ durante 2 horas.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICAS

La caracterización físico-química de los catalizadores tiene como objetivo aportar información estructural, textural y del tipo de fases cristalinas y/o especies presentes en los catalizadores. Por lo que en el presente trabajo se han aplicado algunas técnicas de caracterización a los catalizadores estudiados, con el fin de determinar sus propiedades y su composición y elucidar si éstas influyen de manera notable en la actividad catalítica.

2.3.1. Análisis químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES).

Mediante la espectroscopía de emisión con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar de forma cuantitativa uno, varios o todos los elementos que constituyen la muestra, tanto si se encuentran a nivel mayoritario como minoritario o en trazas. Las determinaciones cuantitativas sólo serán posibles si los elementos a medir se encuentran en disolución o en la forma adecuada para ser transportados al plasma donde se romperán los enlaces quedando como átomos libres [4].

La composición química de los catalizadores se determinó por ICP-OES en un equipo *Varian 715-ES*. Las muestras sólidas en polvo (aprox. 20-30 mg) se disgregaron en una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ de proporciones volumétricas 1/1/3. En todos los casos, la recta de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista de analito y se determinó utilizando disoluciones estándar (Aldrich).

2.3.2 Adsorción de nitrógeno

La técnica adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información sobre las propiedades texturales del adsorbente. La interpretación de las isothermas de adsorción-desorción empleando las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción permiten obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de los poros y el volumen de los poros de sólido estudiado. El adsorbato más comúnmente empleado es el nitrógeno a la temperatura de -196°C .

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 se registraron a -196°C en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*. Las muestras, aproximadamente 250mg en un tamaño de pellet de 0,25-0,6 mm, se trataron a 400°C y a vacío durante 12 horas antes de las medidas de adsorción.

La superficie específica se calculó utilizando el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [4, 5]. Este modelo se basa en el trabajo de Langmuir, pero con una extensión de la

teoría más allá del modelo de monocapa, hasta la adsorción en multicapa. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbible, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos igual a la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados. La ecuación que describe este estado se escribe normalmente como:

$$\frac{p}{V(p^o - p)} = \frac{1+(c-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p^o} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión P , V_m es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa, P_o es la presión de vapor saturado del gas y C es una constante que refleja la diferencia entre los calores de adsorción de la primera y la segunda monocapa adsorbida. La representación de la ecuación 2.1 tiene una parte lineal en un rango limitado de presiones relativas en el que se produce la adsorción de la monocapa. De los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen de la curva se calculan los valores de V_m y C . Conocido V_m se puede calcular el área del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato y el número total de moléculas adsorbidas.

Una vez que se ha determinado el volumen de la monocapa, el área superficial del sólido se obtiene según la ecuación:

$$A = \frac{V_m \cdot a_m \cdot N \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}{22.414} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde V_m es el volumen de la monocapa en $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a_m es el área de la molécula de adsorbato en nm^2 , N es el número de avogadro y 22.414 es el volumen molar de un mol de gas ideal en condiciones normales en $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

2.3.3. Difracción de rayos X en polvo (XRD)

La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual se incide con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. La longitud de onda de los rayos X ($\sim 1 \text{ \AA}$) es del orden de magnitud del espacio interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de dispersión. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas

debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espacio interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo a la ecuación de Bragg [6]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde n es un número entero ($n=1,2,3,\dots$), d_{hkl} es el espaciado interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller ($h\ k\ l$) y λ y θ son la longitud de onda y el ángulo de incidencia del haz de rayos X, respectivamente.

Esta técnica se ha empleado en el presente trabajo para identificar fases cristalinas en los materiales basados en óxidos de vanadio soportados y en los óxidos mixtos estequiométricos y no estequiométricos.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractómetro *Phillips X'Pert* empleando radiación monocromática correspondiente a la línea $k\alpha$ -Cu. El difractograma se obtuvo en el rango de ángulos de $2\theta=2-90^\circ$ empleando un incremento de $0,04^\circ$ por paso durante el barrido.

2.3.4 Técnicas de temperatura programada

El comportamiento de reducción, oxidación, descomposición, desorción o reacción superficial de una especie adsorbida se puede estudiar mediante técnicas de temperatura programada, en la que las muestras se someten a una rampa térmica bajo una atmósfera controlada, mientras se detectan las especies emitidas o consumidas por los procesos que tiene lugar sobre las muestras. En el presente trabajo, se han utilizado la reducción (TPR) y la desorción (TPD) a temperatura programada para obtener distintos tipos de información acerca de los catalizadores.

2.3.4.1 Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada se suele utilizar para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos y de partículas de óxidos metálicos soportados en otros materiales, así como el tipo y grado de interacción entre estas partículas soportadas

y el material empleado como soporte. Los experimentos de reducción a temperatura programada consisten en una reacción de reducción en la cual se emplea una mezcla gaseosa diluida de H_2 (en He) como agente reductor, y en la que la temperatura de reacción disminuye la concentración de H_2 en la mezcla reductora debido al consumo de H_2 por la propia reacción, lo que modifica la conductividad térmica del agente reductor (mezcla de H_2 y He). La variación de la conductividad térmica durante el transcurso del experimento se registra en un detector de conductividad térmica. Su representación en función del tiempo y la temperatura, da lugar a un perfil característico que refleja la reducibilidad del metal presente en el catalizador. La cantidad de H_2 consumido en la reducción se determina a partir del área generada por el perfil de la curva de reducción y un calibrado previo (mL H_2 /número de cuentas) del detector de conductividad térmica, que se realiza utilizando un óxido metálico de referencia (CuO , NiO , etc.).

Diferencias en la reducibilidad del vanadio sobre un determinado soporte, debido a un grado de interacción metal-soporte distinto, quedan reflejadas en los perfiles de reducción termoprogramada como desplazamientos, ensanchamientos y/o deformaciones de picos, o aparición de nuevos picos.

Los experimentos de reducción a temperatura programada se llevaron a cabo en un equipo *Micromeritics Autochem 2910* empleando un detector de conductividad térmica (TCD). Aproximadamente 50 mg de muestra, en la granulación 0,25-0,60 mm se cargaron en forma de lecho fijo, entre lana de cuarzo, en un tubo en U de cuarzo. Las muestras se trataron en flujo de Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos y, posteriormente, el gas circulante se sustituyó por 10% H_2 (vol)/He (50 mL/min) y la temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 800°C a una velocidad de 10°C/min. Aguas abajo del reactor se colocó una trampa de 2-propanol/ N_2 (l) para retener el agua formada en las reducciones, y se registró el consumo de conductividad térmica (TCD), previamente calibrado utilizando la reducción de CuO como referencia.

2.3.4.2. Desorción a temperatura programada (NH_3 -TPD)

La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas. Esto implica que antes de hacer un experimento se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se utiliza un sistema de bombas de vacío.

Los experimentos de TPD se pueden usar con fines cualitativos y/o cuantitativos. En análisis cualitativo se puede obtener información sobre las características de las especies de adsorción al conjunto de la molécula adsorbida y el centro donde se adsorbe. Por lo tanto, existirán distintos tipos de especies de adsorción si el sólido presenta centros de adsorción no equivalentes, puesto que las moléculas del gas son iguales. Cada pico de desorción observado en un diagrama de TPD se atribuye a una especie de adsorción diferente, siendo generalmente aceptado que cuanto mayor es la temperatura que corresponde al máximo de un pico de adsorción, mayor es la estabilidad de las especies que dan lugar a ese pico.

Por otro lado, conociendo el número total de moléculas quimisorbidas se puede cuantificar el número de centros de adsorción por unidad de masa de catalizador, o por unidad de área.

La molécula de NH_3 se puede comportar como una base de Lewis compartiendo 2 pares de electrones solitarios del nitrógeno y como una base de Bronsted aceptando un protón. Por esta razón los experimentos de TPD de NH_3 que se han llevado a cabo en este trabajo, tienen la finalidad de estudiar comparativamente las características ácidas de la superficie de los diversos catalizadores, como son el número de centros ácidos (Bronsted y

Lewis), los diferentes tipo de centros ácidos o especies de adsorción y la fortaleza relativa de cada uno de ellos.

Los experimentos de desorción a temperatura programada se llevaron a cabo en un equipo *Micromeritics Autochem 2910* empleando un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas. Aproximadamente 300 mg de muestra, en la granulación 0,25-0,60 mm se cargaron en forma de lecho fijo, entre lana de cuarzo, en un tubo en U de cuarzo. La muestra es pre-tratada en flujo de argón a 450°C durante 1 hora, para eliminar cualquier contaminación en la superficie y/o especies volátiles ocluidas que pudieran desprenderse posteriormente durante la desorción, interfiriendo en el análisis. Después se introduce una corriente de amoníaco, y mediante un sistema de pulsos se quimisorbe el amoníaco sobre la muestra a una temperatura de 100°C hasta alcanzar el equilibrio, es decir, hasta que la cantidad de amoníaco adsorbida irreversiblemente (a esa temperatura) permanece constante. Entonces, se hace pasar una corriente de He de 100 ml/min, se aumenta progresivamente la temperatura hasta llegar a los 500°C, usando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La desorción de amoníaco se monitoriza mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas.

Tanto el volumen adsorbido como el desorbido se miden en condiciones estándar de presión y temperatura. Es importante indicar la posibilidad de que ambos volúmenes no coincidan, ya que durante la desorción a altas temperaturas el NH_3 adsorbido puede reaccionar químicamente con átomos de la superficie dando lugar a otras especies que también se desorban. Además, la temperatura final de desorción (500°C) es superior a la del pre-tratamiento de la muestra (450°C), pudiéndose incorporar también a la fase gas especies (presentes inicialmente o productos de una reacción) que no se desprendieron durante el pre-tratamiento.

2.3.5. Análisis termogravimétrico (TG-DTA)

El análisis térmico proporciona información acerca de los cambios másicos (termogravimetría) y de los cambios calóricos (análisis térmico diferencial) sufridos por una muestra durante su calentamiento a temperatura programada y en una atmósfera

controlada [4]. El análisis térmico diferencial determina la naturaleza endotérmica o exotérmica de los procesos de transformación que sufre la muestra, por medida de la diferencia de temperatura entre ésta y el ánodo de referencia (caolín).

Los experimentos de TG-DTA se llevaron a cabo en un equipo *Mettler-Toledo TGA/SDTA 851*, empleando aproximadamente 10 mg de muestra en polvo que se cargó en un crisol de Al_2O_3 acoplado a una balanza de precisión y un termopar de medida tipo S (Rh-Pt). La muestra se calentó desde 30°C hasta 600°C a una velocidad de 10°C/min en flujo de aire sintético (50 mL/min).

2.3.6. Técnicas de microscopía electrónica

Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan información local acerca de la forma de las partículas y de la morfología y textura de la superficie de los materiales, así como de su composición química [4]. En el presente estudio se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de transmisión.

2.3.6.1. Microscopía electrónico de barrido (SEM)

La técnica de SEM (Scanning Electron Microscopy) emplea la transducción de los electrones secundarios (o retrodispersados) emitidos por una muestra, al ser sometida a un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico, para construir una imagen de la morfología superficial de la muestra analizada.

Cuando el haz de electrones se enfoca sobre la muestra provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía. El ión excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico que consiste en una serie de máximos nítidos, cada uno de los cuales corresponde a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a un orbital de baja energía. Este espectro es característico de cada elemento por lo que proporciona un método de análisis elemental. Para llevar a cabo el análisis composicional del material es necesario separar adecuadamente los distintos máximos con el fin de poder cuantificarlos.

Esto se realiza, entre otros, mediante análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS). Este método consiste en un detector semiconductor que caracteriza los fotones de rayos X según sus energías incidentes [4].

En el presente trabajo la técnica de SEM se ha utilizado para conocer la textura de algunos materiales así como para determinar, combinada con el análisis mediante EDS, la textura y composición de algunos de los materiales estudiados.

Las micrografías electrónicas de barrido se registraron en un equipo *JEOL* modelo *JSM 6300 LINK ISIS*, equipado con un emisor termo-iónico convencional. La preparación de la muestra consiste en dispersarla sobre una cinta adhesiva de doble cara adherida al porta-muestras de carbono. Posteriormente, se metaliza la superficie con una fina capa de carbono para llevar a cabo el examen morfológico y el análisis mediante EDS.

2.3.6.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de TEM (Transmission Electron Microscopy) genera una imagen de contraste, de resolución a escala nanométrica, a partir de los electrones transmitidos a través de una muestra ultrafina situada en el camino de un haz de electrones acelerados.

El uso de TEM nos puede dar información sobre la morfología y tamaño de cristal, y también nos permite estudiar al detalle la estructura de los mismos, como la orientación del cristal, intercrecimientos o defectos cristalinos, e incluso, si se dan las condiciones adecuadas, se puede observar hasta la disposición de los átomos mediante el uso combinado de HRTEM y análisis de imagen por Transformada de Fourier (FT).

Las micrografías electrónicas de transmisión se obtuvieron en un microscopio *Philips* modelo *CM10* con capacidad de operar a 100 kV. Las muestras se prepararon por suspensión del sólido en etanol y tratamiento en ultrasonidos durante un minuto. Posteriormente, la suspensión se dejó decantar durante otro minuto y se extrajo una gota de la parte superior de la misma que se depositó sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono (honey carbon film).

2.3.7. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR UV-vis)

La radiación ultravioleta-visible comprende la zona del espectro electromagnético de longitudes de onda que va desde 190 hasta 800 nm aproximadamente. En esta región se producen absorciones de fotones por parte de las especies metálicas, relacionadas con transiciones electrónicas inter-atómicas (ligando-metal) o intra-atómicas (típicamente transiciones d-d en átomos metálicos). La espectroscopía UV-vis, aplicada a sólidos catalíticos, permite obtener información acerca del estado de oxidación y la coordinación de los centros metálicos [7].

La absorción de radiación en la región del UV-vis se origina por la excitación de un electrón desde un nivel energético a otro nivel de energía superior a la del primero. El espectro de absorción que presenta un compuesto depende de las energías de los orbitales d, de su generación y del número de electrones distribuidos en ellos. Estos factores vienen determinados por parámetros tales como el número de oxidación del metal, la clase de ligandos y la geometría del compuesto.

La técnica se ha empleado en el modo de reflectancia difusa (DR, Diffuse Reflectance), para determinar el estado de oxidación y sus distintos entornos de coordinación de las especies de los metales en los catalizadores soportados y en los óxidos mixtos.

Los espectros UV-vis de reflectancia difusa se obtuvieron en un equipo *Cary 5 de Varian* equipado con una célula "Praying Mantis" de Harrick, empleando BaSO₄ como referencia de reflectancia.

2.3.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica de caracterización superficial de carácter no destructivo que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración de hasta unos 6 nm. La técnica se fundamenta en el análisis de las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra cuando la superficie de ésta se bombardea con radiación de rayos X. La energía

cinética (E_k) de los elementos desprendidos de un átomo se relaciona con la energía de ligadura del electrón (E_B) y con la energía de los fotones de rayos X incidentes ($h\nu$) mediante el balance energético recogido en la ecuación 2.4.

$$E_k = (h \cdot \nu) - E_B - \phi \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde ϕ es la función de trabajo del espectroscopio. La cual es función, entre otras variables, del nivel de vacío en la cámara de análisis.

En los espectros de XPS se registra la señal recogida en un analizador en función de la energía de ligadura del electrón (E_B) para los electrones despedidos. Por un lado, los espectros XPS permiten obtener información cuantitativa de la composición superficial de la muestra. Por otro lado, la energía de ligadura del electrón es una función del estado de oxidación del átomo del que son emitidos los electrones [4, 8].

En el presente trabajo, la técnica de XPS se ha empleado para estudiar la composición superficial y el estado de oxidación de los metales en la superficie de los materiales.

Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrofotómetro *Physical Electronics 5700* equipado con una fuente dual de radiación de rayos X de Mg- K_α ($h\nu=1235,6$ eV) y de Al- K_α ($h\nu=1483,6$ eV) y un analizador electrónico hemisférico multicanal. Durante la adquisición de datos se mantuvo una presión residual en la cámara de ionización por debajo de 10^{-9} Torr. La energía de ligadura (E_B) se determinó con una precisión de $\pm 0,1$ eV y usando como referencia la señal C1s del carbono adventicio a 284,8 eV.

Las muestras se molieron y se conformaron en pastillas auto-soportadas y se mantuvieron un mínimo de 12 horas en la precámara de tratamiento a una presión inferior de 10^{-8} Torr antes de su introducción en la cámara de medida.

2.3.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja nos permite obtener información estructural, superficial y de las propiedades ácido-base de los materiales. Su uso está muy generalizado en el estudio de materiales inorgánicos, ya que el número, la posición y la intensidad de las bandas están relacionados con la estructura, fortaleza del enlace y

número de especies activas en el infrarrojo. La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), utilizada en el presente trabajo, nos permite una mayor resolución que la espectroscopía infrarroja IR convencional. La técnica se fundamenta en las vibraciones que modulan el momento dipolar en las moléculas. Un espectro de infrarrojo muestra unas bandas específicas, vibraciones características de tensión o flexión, para cada grupo de átomos, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencia a las que se producen.

Los espectros de infrarrojo fueron tomados a temperatura ambiente con un equipo NICOLET 710 FTIR. 20 mg de muestra seca se mezclaron con 100mg de bromuro potásico (KBr) y se prensaron para obtener una pequeña pastilla.

2.3.9.1 Medidas de acidez

Por otra parte, la técnica de espectroscopía infrarroja combinada con el uso de moléculas sonda permite obtener información de la naturaleza de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador. Así, mediante la adsorción de moléculas básicas, generalmente piridina, es posible determinar el tipo de centros ácidos presentes en los materiales. Además, a partir de su desorción a temperaturas crecientes y el análisis de la intensidad de las bandas de vibración de la piridina que aún queda retenida, se puede determinar la fortaleza de los mismos. La utilización de piridina como molécula sonda está limitada a estructuras con tamaño de poro lo suficientemente grande como para que la molécula pueda entrar y acceder a todos los centros ácidos.

Existen distintas frecuencias de vibración [9] para esta molécula en estado líquido, asociada a centros Lewis (Py:L), y al ión piridinio (PyH^+) que se forma al interaccionar con centros ácidos Brönsted. Cualquiera de estos modos de vibración es indicativo de estos centros, pero se suele utilizar la banda a 1545 cm^{-1} para identificar y cuantificar los centros ácidos de Brönsted, y las bandas a 1450 y 1578 cm^{-1} para los centros ácidos de Lewis [10].

2.3.10. Espectroscopía laser-Raman (LRS)

La espectroscopía Raman es en muchos casos complementaria a la espectroscopia infrarroja, y nos da información sobre los niveles de energía vibracional y rotacional de la molécula. La espectroscopía Raman es un instrumento importante para la caracterización de materiales ya que diferentes estructuras moleculares dan lugar a distintos espectros Raman.

La espectroscopía Raman se fundamenta en la interacción incidente (el fotón) y la molécula en estudio. Esta interacción da lugar a una excitación de la molécula en estudio. La molécula excitada se relaja, pero puede hacerlo de dos maneras. Volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. Para el caso de que vuelva al estado energético en el que se encontraba, se libera energía igual a la absorbida. Sin embargo, una vez cada millón la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso la energía liberada será distinta a la absorbida, de modo que ha habido un intercambio de energía que es la dispersión inelástica que caracteriza el fenómeno Raman. Por lo general, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía liberada es menor que la absorbida, por lo que se produce un aumento de la longitud de onda y una disminución de la frecuencia de radiación. Esta dispersión Raman se denomina Stokes. Pero si por el contrario la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía de la que se absorbe, lo que provoca una disminución de la longitud de onda y un aumento de la frecuencia de radiación. Esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes.

Un espectro Raman se representa como intensidad frente a frecuencia. La separación que tienen las bandas Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario. Por tanto el espectro Raman de cualquier especie que suele presentar más de una banda (Stokes), tiene un reflejo equivalente en la zona anti-Stokes. Esta técnica permite obtener información acerca de estados vibracionales y rotacionales de los sólidos analizados, así como acerca de modos de vibración cuantizados de redes cristalinas como los fonones.

En la presente tesis se ha empleado la espectroscopía Raman para estudiar los modos de vibración de óxido de vanadio tanto soportado como modificado. También se ha empleado para estudiar las vibraciones de los óxidos metálicos mixtos.

Los espectros Raman se adquirieron en un espectroscopio *Renishaw 1000 In Via* equipado con un microscopio Olympus. Las muestras se excitaron con un láser de NIR de diodos de 785 nm con una potencia habitual de 20 mW. El espectro fue medido usando geometría de dispersión trasera con un ángulo de 180° entre la iluminación y la radiación completa. El láser se enfocó sobre regiones de la muestra de 3-5 μm de diámetro, empleando un objetivo de corta distancia 50X y una longitud óptica de 8 mm. Se registraron los espectros en la región de desplazamientos raman de $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, con una resolución $<4\text{ cm}^{-1}$, acumulando 10 barridos en un tiempo total de acumulación de 100 s.

Para el estudio de Raman en condiciones anhidras se ha empleado una celda Linkam, la cual puede ser calentada a la temperatura deseada. En los experimentos realizados en el presente trabajo de investigación, la celda se calentó a 150°C en una corriente de N_2 . Se dejó a esta temperatura durante 30 minutos y posteriormente se realizó el espectro Raman. La celda se posiciona debajo del objetivo del microscopio, trabajando con un objetivo especial de larga distancia 50X (WD=10,6mm) y una longitud óptica de 8 mm. Se registraron los espectros en la región de desplazamiento de $100\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, con una resolución $<4\text{ cm}^{-1}$, acumulando 10 barridos en un tiempo total de acumulación de 100 s.

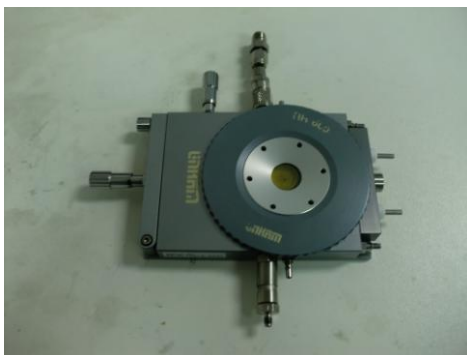


Figura 2.1: Celda Raman para el estudio de los materiales en condiciones anhidras

Para el estudio de Raman en condiciones operando se ha empleado un micro reactor de cuarzo (6 mm de diámetro, 200 mm de longitud) equipado de un horno. El horno posee un pequeño orificio para permitir focalizar la muestra con el láser. El micro reactor se posiciona debajo del objetivo del microscopio, trabajando con un objetivo especial de larga distancia 50X (WD=10,6mm) y una longitud óptica de 8 mm. Se registraron los espectros en la región de desplazamiento de $100\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, con una resolución $<4\text{ cm}^{-1}$, acumulando 2 barridos en un tiempo total de acumulación de 20 s. 50 mg de catalizador eran introducidos en el reactor, el cual era calentado a 200°C . El flujo de los reactivos era controlado por unos caudalímetros máscicos usando un flujo total de 65 ml min^{-1} , con una relación molar $\text{H}_2\text{S}/\text{aire}/\text{He}$ de 1,2/5,0/93,8. El análisis de los reactivos y productos de reacción se inyectan en un cromatógrafo de gases equipado con dos columnas cromatográficas (Tamiz Molecular y Hayesep A). Para evitar condensaciones de azufre, la línea de gas de salida del reactor es calentada a 175°C . A la salida del reactor se encuentra un recoge muestras a temperatura ambiente donde se recoge el azufre condensado.



Figura 2.2: Sistema de reacción en condiciones operando empleando la espectroscopía Raman

2.3.11. Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS)

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) es una de las técnicas más potentes para describir la estructura local de los átomos en diferentes tipos de sistemas, independientemente de su estructura cristalina. El experimento se lleva a cabo irradiando

la muestra con radiación X de alta energía (sincrotrón), y registrando un espectro de absorción en función de la variación de energía de la radiación usada. Los fotones de rayos X excitan electrones de las capas más profundas del átomo, dando lugar a saltos discontinuos en la sección eficaz de absorción a las energías de los umbrales de absorción de las distintas capas orbitales. Así, los diferentes umbrales de absorción K, L₁, L₂, L₃, etc. corresponden a electrones 1S, 2S, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, etc. Las diferencias en energía entre distintos átomos para un mismo nivel atómico dotan a esta técnica de selectividad atómica. En función del tipo de información estructural, el espectro de absorción se puede dividir en dos regiones fundamentales:

1) La región denominada XANES (X-ray absorption near edge structure) que se extiende unos 50 eV sobre el umbral de absorción, y en la cual predominan los procesos de dispersión múltiple en el continuo. La posición del umbral de absorción da información sobre el estado de oxidación del átomo que se está estudiando, mientras que de la forma de dicho pico se puede obtener información sobre la geometría de coordinación.

2) Región EXAFS (Extended x-ray absorption fine structure), se extiende alrededor de 1000 eV por encima del umbral de absorción, siendo significativos los procesos de dispersión simple exclusivamente. Esta espectroscopía mide las variaciones de absorción en los bordes de absorción de los diferentes elementos, analizando la relación entre la intensidad incidente y la transmitida mientras va cambiando la energía de la radiación que incide sobre la muestra. Del análisis de dicha modulación de la absorción se puede obtener información sobre el número y tipo de átomo vecinos del absorbente, distancias de enlaces y entornos de coordinación (información estructural).

En la presente tesis la espectroscopía XAS se ha empleado para medir la absorción del borde-K del vanadio en los catalizadores de vanadio soportados en condiciones operando. En la figura 2.3 se muestra un espectro de la región XANES y EXAFS del borde-K del vanadio.

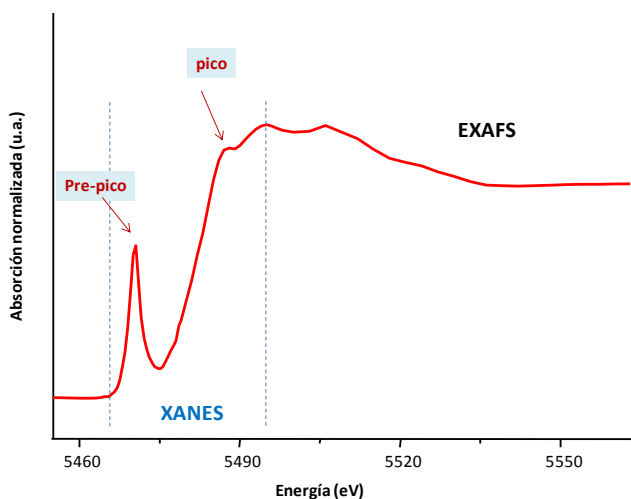


Figura 2.3: Región XANES y EXAFS del borde-K del vanadio

Las medidas espectroscópicas de absorción de rayo X (XAS) para el borde K del vanadio se realizaron en la línea X10DA (superXAS) localizada en Swiss Light Source (SLS), Villigen, Suiza, cuya energía es de 2,4 GeV y alcanza una corriente de 400 mA, usando un monocromador de Si (110). Las medidas se realizaron en el modo transmisión usando como detectores dos cámaras de ionización de Ar/N₂. El tratamiento de datos se realizó empleando el programa IFEFFIT [11]. Se empleó un factor de k^2 para obtener las transformadas de Fourier (FT) de la región EXAFS del espectro.

Las medidas se realizaron en una celda de infrarrojos comercial (Specac) que permite calentar hasta 800°C [12], sustituyendo las ventanas de infrarrojos por unas de kapton, transparentes a los rayos X. La muestra en forma de pastillas se coloca en el portamuestra de acero inoxidable el cual es calentado y está en contacto directo con la mezcla gaseosa [13].

La preparación de la muestra, antes de ser introducida en la celda de medida, consistió en obtener una pastilla autoconsistente de 13 mm de diámetro y del menor espesor posible, a partir de una cantidad adecuada (20-30 mg, aproximadamente) de la muestra en polvo, la cual se introduce en unos discos de acero inoxidable.

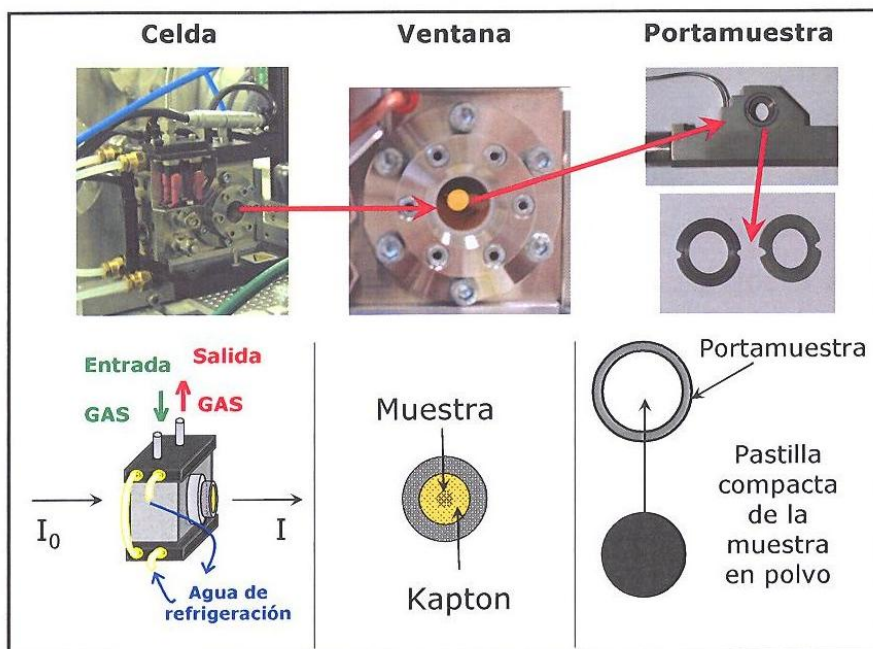


Figura 2.4: Esquema de la celda empleada para los tratamientos XAS-Operando [13].

Para cada experimento se comienza registrando el espectro de la muestra original en la celda, purgando con gas inerte, a temperatura ambiente. A continuación se realiza el tratamiento considerado en cada caso (reacción, reoxidación, reducción) con una rampa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta la temperatura deseada ($200\text{-}300^{\circ}\text{C}$). En los experimentos realizados en condiciones de reacción se realizaron espectros XANES aproximadamente cada 4 min, para poder estudiar en todo momento los cambios producidos al someterse la muestra en condiciones de reacción. Por último, se realizó un espectro de toda la región XAS para el último tiempo de reacción. La composición de la mezcla gaseosa fue similar a la empleada en los test de actividad catalítica, es decir, con una relación molar $\text{H}_2\text{S}/\text{aire}/\text{He}$ de 1,2/5,0/93,8.

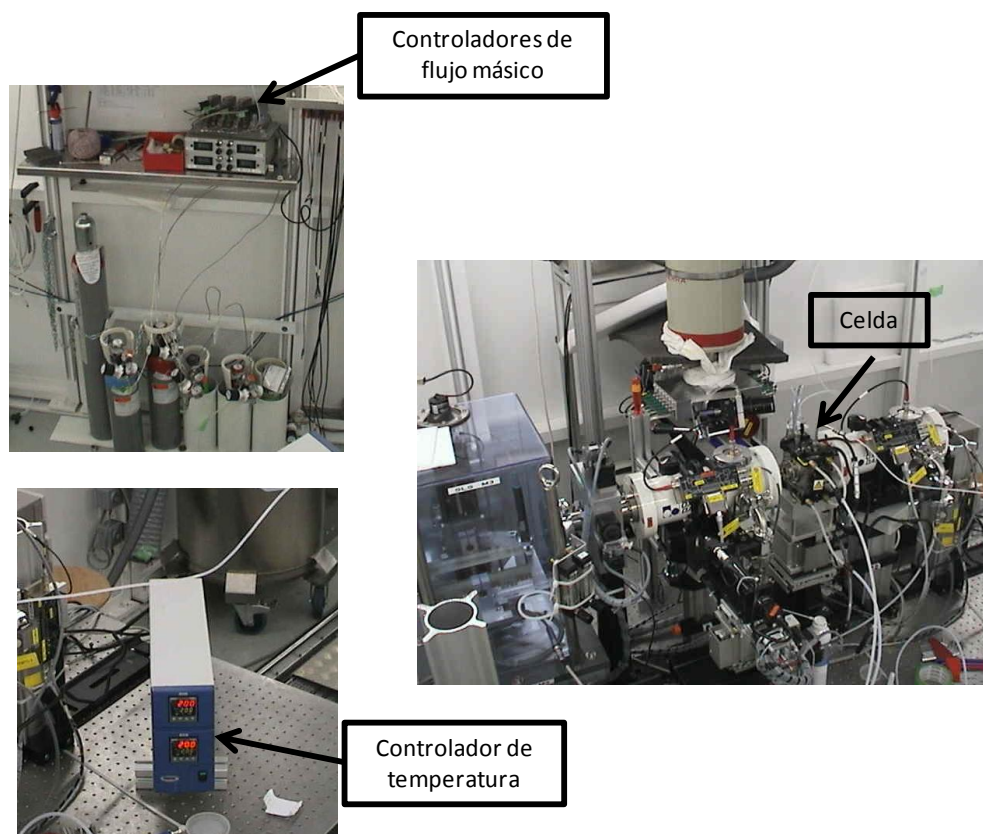


Figura 2.5: Esquema del dispositivo empleado para las medidas XAS-Operando

En la figura 2.5 se presenta un esquema de este tipo de experimentos donde puede verse la zona de los controladores de flujo másico y temperatura de la celda, y el equipo de XAS. La zona anterior a la celda por donde pasa el haz de radiación sincrotrón que incide en la pastilla cuando llega a la celda, y en la zona posterior de la celda se encuentran las cámaras de ionización que recogen el haz después de incidir a través de la pastilla.

2.4. ENSAYOS CATALÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN DE H_2S

2.4.1. Sistema de reacción

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, diseñado y construido en el Instituto de Tecnología Química. En la figura 2.6 se muestra un esquema simplificado del reactor y del resto de elementos del sistema de reacción.

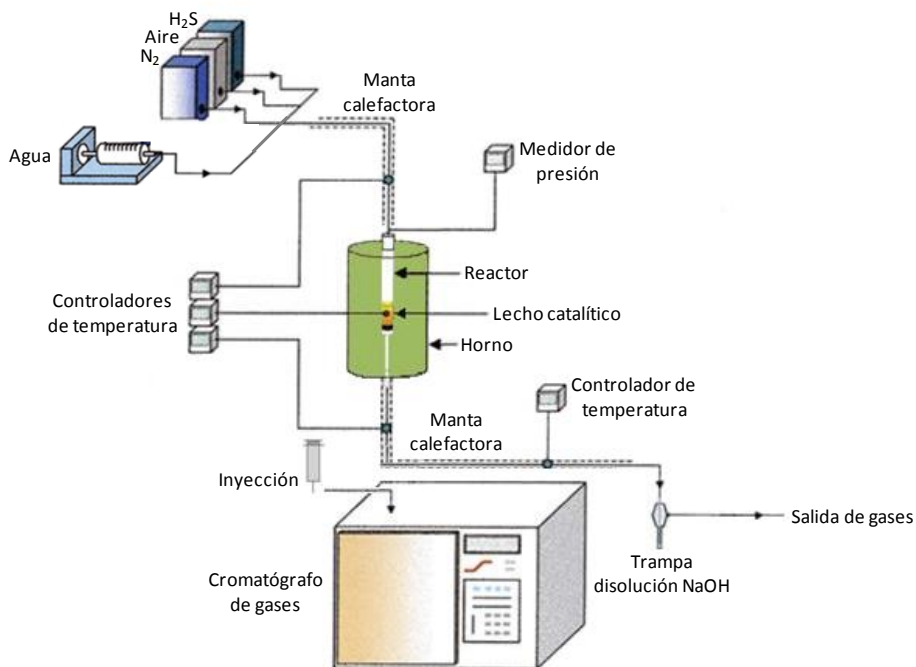


Figura 2.6: Esquema del sistema de reacción

El sistema de reacción puede dividirse en tres partes: alimentación, reactor y análisis de productos, que a continuación se describen de manera más detallada.

La zona de alimentación consta de tres caudalímetros másicos para gases (aire, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno) y una bomba perfusora, la cual suministra el agua al sistema de reacción. Los gases se suministran mediante una bala de presión, H_2S diluido en He y una línea de aire conectados directamente con los caudalímetros. El calibrado de

los caudalímetros se llevó a cabo a presión atmosférica (aguas debajo de los mismos) y a temperatura ambiente, empleando un burbujeador calibrado que permite obtener una medida de la velocidad de desplazamiento lineal de burbujas generadas por el paso del gas a través de una columna de agua que contenía surfactante. La respuesta de los caudalímetros es lineal en todo el rango de caudales empleados para llevar a cabo su calibrado. Entre los caudalímetros y el reactor se colocó un precalentador a 130°C para asegurar que todos los reactivos entren al reactor en fase gas.

La zona de reacción consta del reactor de lecho fijo tubular de cuarzo de 330 mm y un diámetro interno de 10 mm (externo 12 mm), que está equipado con un termopar coaxial con el fin de controlar el perfil de temperaturas a lo largo del reactor. En el interior del reactor, se sitúa una placa porosa sobre la que se dispone el catalizador que permite el paso de los gases de la alimentación pero no del catalizador. Al reactor lo cubre un horno que dispone de una resistencia que es la encargada de suministrar el calor para regular la temperatura a la que se van a llevar a cabo las reacciones. Previamente a su utilización, se llevó a cabo un estudio sobre la idoneidad de este horno para mantener constante la temperatura en su interior y a lo largo del reactor. El rango de temperaturas en el que se ha realizado la reacción es de 140°C a 300°C.

Por último, la zona de análisis de productos de reacción comprende una línea, la cual se encuentra calefactada a 165°C para evitar la condensación de azufre (Punto fusión 115°C) y del agua. A la salida del reactor se encuentra un recoge muestras de vidrio a temperatura ambiente, donde se recoge el azufre condensado. Los gases continúan por la conducción calefactada a 165°C hasta el punto donde se recoge la muestra gaseosa, donde se extrae una alícuota de muestra la cual, es inyectada al cromatógrafo gaseoso. El resto de gases continúan por la línea a temperatura ambiente hasta una trampa de NaOH, en la cual, el H₂S no convertido se neutraliza y el resto de gases se van al venteo.

Las muestras gaseosas extraídas del reactor se inyectan en un cromatógrafo de gases (Varian 3800), equipado con dos columnas cromatográficas colocadas en serie (Tamiz molecular y Hayesep A), en el cuál se analiza los productos que se obtienen

durante la reacción catalítica heterogénea, excepto el azufre, y los reactivos sin reaccionar.

2.4.2. Procedimiento experimental en los ensayos catalítico

2.4.2.1 Carga del reactor

Los experimentos de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno se llevaron a cabo utilizando 0,02-0,5 g de catalizador en el tamaño de granulación de 0,25-0,60 mm, diluido con gránulos de SiC en la granulación mayor de 0,80 mm, a fin de evitar problemas de difusión de gases y de sobrepresión en las líneas. Con el fin de asegurar la homogeneidad del lecho catalítico y evitar diferencias en la concentración volumétrica local de catalizador a lo largo del mismo, que puedan ser fuente de puntos caliente en las regiones con mayor relación local catalizador/SiC, se realizó una mezcla física de catalizador-SiC antes de introducirlo en el reactor.

2.4.2.2 Ensayo catalítico

Todos los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 140 y 300°C, en el sistema de reacción que se muestra en la Figura 2.6.

Durante el presente trabajo se han realizado dos ensayos catalíticos diferentes: i) ensayos de desactivación, ii) ensayos a diferentes temperaturas de reacción. A continuación se van a enumerar de manera esquemática los pasos seguidos para la realización de cada ensayo catalítico:

Ensayos de desactivación:

- 1) Se carga el reactor con la cantidad de catalizador deseada, se introduce en el horno y se conecta al sistema por su entrada y su salida.
- 2) Se ajustan a temperatura ambiente los caudales de los gases que se van a alimentar para conseguir la relación molar deseada, y se by-pasean.
- 3) Se conecta el precalentador (130°C) y el postcalentador (165°C).

- 4) Se enciende el horno y se programa para que alcance lentamente la temperatura, a la cual se va a estudiar la desactivación del catalizador (normalmente 180 ó 200°C), con una corriente de N_2 .
- 5) Si se alimenta agua en el experimento, esta se empezara a alimentar cuando el horno y las líneas de conducción hayan alcanzado una temperatura superior a los 120°C (para evitar condensaciones). Una vez alcanzada esta temperatura se empieza a alimentar el agua mediante una bomba perfusora y se deberá esperar hasta que llegue al reactor un caudal de agua constante. En estudios preliminares se determino que esto ocurría cuando se habían alimentado 0,2 ml de agua líquida.
- 6) Una vez se ha alcanzado la temperatura de estudio y el flujo de agua es constante, se desconecta el flujo de N_2 y se conectan los gases de reacción anteriormente ajustados a los caudales necesarios para el estudio. Se espera cinco minutos para la estabilización de los caudales, y a partir de este momento se considera tiempo cero de reacción.
- 7) Se analiza la corriente gaseosa que sale del reactor mediante cromatografía de gases. Cada 30 minutos de reacción.
- 8) Una vez finalizada la reacción se baja la temperatura hasta temperatura ambiente, by-paseando los gases de reacción y conectando un flujo de N_2 . Una vez alcanzada la temperatura ambiente se conectan los gases de reacción y se desconecta el N_2 y se realizan dos ensayos a esta temperatura. El resultado de este análisis nos servirá de blanco para el resto de los cálculos, ya que ha esta temperatura no se ha obtenido reacción para ninguno de los catalizadores estudiados.

Ensayos a diferentes temperaturas de reacción:

Estos ensayos son similares al ensayo de desactivación, las únicas diferencias son:

- 1) En algunos casos se realiza un pre-tratamiento de la muestra, el cual consiste en aumentar la temperatura hasta 250°C y pasar un flujo de 100 ml/min de H_2S al 1% durante 2,4 u 8 horas.

- 2) Después de este pre-tratamiento se disminuye la temperatura hasta la temperatura de reacción deseada en el lecho catalítico, tras lo cual se espera hasta que el sistema se estabilice y alcance el estado estacionario.
- 3) Se analiza la corriente gaseosa que sale del reactor mediante cromatografía de gases. Al menos dos veces para cada temperatura de reacción (más, si se observa en los resultados que no se ha alcanzado el equilibrio).
- 4) Se repiten los pasos 2 y 3 para cada una de las temperaturas a las que se desea estudiar la reacción.

2.4.2.3 Análisis e identificación de los productos de reacción

Para el análisis de los productos de reacción y los reactivos sin reaccionar se empleó un cromatógrafo de gases *Varian 3800*, que cuenta con un sistema de dos columnas cromatográficas (para la separación de los compuestos de reacción) y un detector de conductividad térmica (TCD).

El sistema de columnas empaquetadas está compuesto por una columna Tamiz molecular 13X (columna de 1,5 m de largo y 1/8" de diámetro externo, rellena de un tamiz molecular con una microporosidad de 5Å), con esta columna se consigue separar y analizar el O₂ y N₂ de las corrientes gaseosas. Y otra columna Hayesep A (columna de 1,8 m de largo y 1/8" de diámetro externo, que soporta una temperatura máxima de 165°C), con esta columna se consigue separar el sulfuro de hidrógeno, el agua y el dióxido de azufre.

Los productos analizados se inyectan en forma de gas en el inyector, el cual está conectado a un loop de inyección en el canal TCD. Los parámetros principales del programa empleado para la separación se resumen en la tabla 2.2:

Tabla 2.2: Características del programa empleado en el GC para la separación de los reactivos y productos de reacción.

Canal TCD	
Caudal del gas portados (He)	30 mL/min
Temperatura	175°C
Horno de columnas	
T = 40°C, t = 5 min	
Programa térmico	Rampa (T = 40°C → 150°C), 10°C/min
T = 150°C, t = 7 min	
Inyector	
Temperatura	200°C

El fundamento de la separación cromatográfica gaseosa es la diferente velocidad de difusión de los distintos compuestos a través de la columna cromatográfica. Por ello, cada producto analizado sale de la/s columna/s en un tiempo determinado, que se denomina tiempo de retención. El tiempo de retención es específico para cada compuesto químico de nuestra mezcla (para unas condiciones de análisis determinadas). Así, mediante el empleo de patrones podemos identificar cada uno de los compuestos de nuestra mezcla en función del tiempo de retención. Una vez que el compuesto ha atravesado la columna, entra en el TCD donde es detectado por diferencia de conductividad térmica, emitiendo una señal que es proporcional a la cantidad de dicho componente en la muestra. Esta señal la recoge un integrador que la digitaliza en la pantalla de un ordenador (conectado en línea) donde se representa un pico para cada producto detectado a un tiempo de retención determinado. En la figura 2.7 se muestra un cromatograma representativo de un análisis, en el cual se pueden ver identificados todos los reactivos y productos de la reacción.

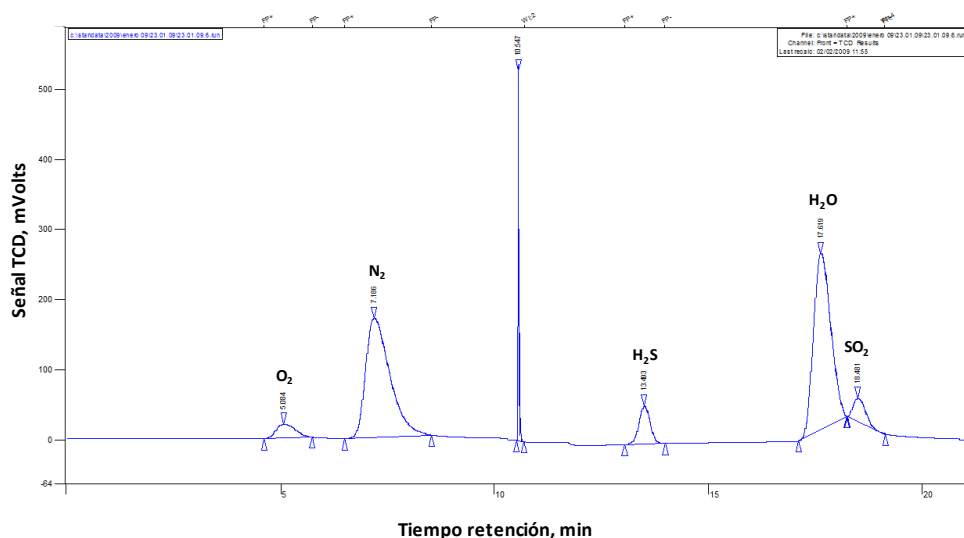


Figura 2.7: Cromatograma representativo de un análisis de los reactivos y productos en el canal del detector TCD

Para relacionar la concentración de un componente en la muestra analizada con el área bajo su correspondiente, se necesita un factor de corrección o factor de respuesta:

$$C_i = A_i/F_i \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde, C_i es la concentración del compuesto i , A_i es el área bajo el pico cromatográfico correspondiente al compuesto i y F_i es el factor de respuesta absoluto del compuesto i .

Los factores de respuesta son diferentes para cada especie o compuesto, y dependen del detector utilizado. Sin embargo, son prácticamente independientes del caudal y tipo de gas portador, de la temperatura, de la presión y de la concentración del compuesto. En el caso del detector de conductividad térmica (TCD) existen tablas tabuladas de factores de respuesta para diversos compuestos. En este estudio los factores de respuesta de cada compuesto se han determinado experimentalmente, comprobando que existen mínimas diferencias con los factores tabulados.

2.4.3 Cálculos y parámetros descriptores de las propiedades catalíticas

La conversión de un compuesto j (X_j), se define como el número de moles del compuesto j que han reaccionado, por cada mol de dicho compuesto presente inicialmente. Así, la conversión de sulfuro de hidrógeno se ha calculado utilizando la expresión, ecuación 2.6:

$$X_{H_2S} = \frac{[H_2S]_{alim} - [H_2S]_{análisis}}{[H_2S]_{alim}} \times 100 = \frac{\left(\frac{A_i}{F_i}\right)_{alim} - \left(\frac{A_i}{F_i}\right)_{análisis}}{\left(\frac{A_i}{F_i}\right)_{alim}} \times 100 \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde, X_{H_2S} denota la conversión de H_2S , $[H_2S]$ representa la concentración molar de H_2S en una corriente de alimentación en ausencia de conversión catalítica (alim) y en una corriente de alimentación durante el experimento catalítico (análisis), A_i corresponde al área debajo del pico cromatográfico de H_2S y F_i corresponde al factor de respuesta calculado experimentalmente para el H_2S .

La selectividad a un producto i respecto del reactivo j (S_{ij}), se define como la proporción de reactivo j reaccionado que se ha convertido en el producto i . Así, la selectividad a azufre se ha calculado utilizando la expresión, ecuación 2.7:

$$S_S = \frac{\text{moles S formados}}{\text{moles } H_2S \text{ reaccionados}} \times 100 =$$

$$= \frac{\text{moles S formados}}{\text{moles S} + \text{moles } SO_2} \times 100 \quad \text{Ec. 2.7}$$

El rendimiento a un producto i respecto del reactivo j , se define como la proporción inicial del reactivo j que se ha convertido en el producto i . Puede calcularse multiplicando la conversión del reactivo j por la selectividad al producto i respecto al reactivo j . Así, el rendimiento a azufre se ha calculado utilizando la expresión:

$$R_S = \frac{X_{H_2S} \times S_S}{100} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Otro concepto importante es el tiempo de contacto (W/F), que nos da idea del tiempo que tarda el reactivo en atravesar el lecho catalítico. En este estudio el tiempo de

contacto se ha definido como el cociente entre la masa del catalizador (en gramos) y el caudal molar de sulfuro de hidrógeno en la mezcla reactante (en moles h^{-1}).

2.5 ENSAYOS CATALITICOS PARA LA DESHIDRATACIÓN OXIDATIVA DEL GLICEROL

2.5.1 Sistema de reacción

Durante el periodo de estancia realizado en el “Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali” de la Universidad de Bologna. Se probaron algunos de los catalizadores más efectivos en la oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno en una reacción de interés como es la transformación selectiva, y en un solo paso, de glicerol a ácido acrílico.

En la figura 2.8 se muestra un esquema simplificado del sistema utilizado para llevar a cabo los ensayos catalíticos.

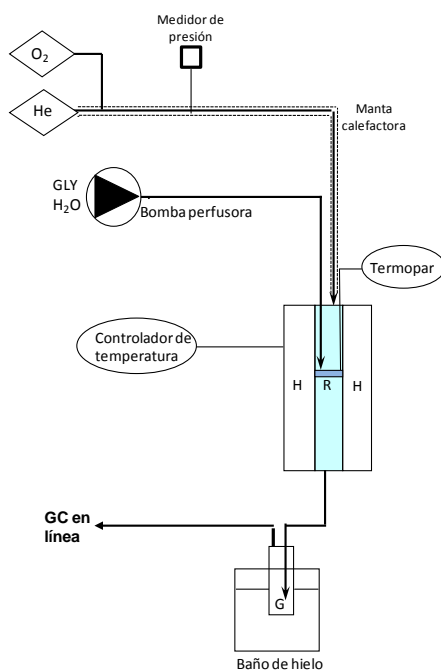


Figura 2.8: Esquema del sistema de reacción para la deshidratación oxidativa del glicerol

El helio y oxígeno se alimentan al reactor por dos controladores de flujo másico a través de una zona calefactada a 290°C conectada a un controlador de temperatura, mientras que la solución acuosa de glicerol se alimenta a través de una bomba perfusora de alta precisión directamente en el lecho catalítico. La presión dentro del reactor se mide mediante un indicador situado en la parte superior del reactor, mientras que la temperatura del lecho catalítico se lee por un termopar. El reactor (R) se coloca dentro de un horno (H) conectado a un controlador de temperatura. A la salida del reactor, los gases se pasan por dos burbujeadores que contienen agua, los cuales están colocadas en un baño de hielo, en donde algunos de los productos y reactivos de la reacción condensan. Generalmente todos los productos condensan en la primera trampa, pero por precaución se colocan dos. Los productos de la reacción que no condensan en estos burbujeadores son directamente analizados por un GC-TCD. A los líquidos recogidos en la trampa se le adiciona un patrón interno (ácido pentanoico) y se inyectan en un GC-FID.

La reacción se lleva a cabo utilizando 0,2-0,5 g de catalizador en un tamaño de partícula de 0,25-0,60 nm a presión atmosférica, utilizando una solución de glicerol en agua al 20% en peso. Usando concentraciones más altas de glicerol tiene problemas de obstrucción debido a la mayor dificultad en vaporizar. La composición molar de la mezcla alimentada es: glicerol/agua/oxígeno/helio de 2/40/4/54 empleando un flujo total de 27,016 ml/min. La temperatura del lecho catalítico se vario entre 290-410°C.

Como se mencionó anteriormente se utiliza un GC-TCD conectado en línea al reactor para analizar los gases no condensables. El gas que entra en el GC se divide en dos corrientes que se envían a diferentes columnas de cromatografía semi-capilares (un tamiz molecular y una Silica Plot) conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD). La necesidad de dos columnas es que, gracias a sus fases estacionarias, una es capaz de separar el aire y CO₂, mientras que la otra separa oxígeno, nitrógeno y CO.

Por otra parte, los líquidos recogidos en los burbujeadores se inyectan con una jeringa en un cromatógrafo de gases, equipado de una columna (HP FFAP), colocado en un horno programable, y un detector de ionización de llama (FID).

Ambos instrumentos fueron calibrados mediante la inyección de soluciones de concentración conocida de los compuestos que se esperaban encontrar como son: acetaldehído, propionaldehído, acetona, acroleína, alcohol alílico, dihidroxiacetona, ácido acético, ácido propanóico, ácido acrílico, 1,3-propanodiol, 1,2 propanodiol y glicerol para el GC-FID, mientras el GC-TCD se calibro con: CO, CO₂, N₂ y O₂.

2.5.2 Cálculos y parámetros descriptores de las propiedades catalíticas

La conversión de glicerol se calculo a partir de la siguiente ecuación:

$$X_{\text{Gly}} = \frac{\text{moles}_{\text{GLY}}^{\text{GLY}} - \text{moles}_{\text{GLY}}^{\text{GLY}}}{\text{moles}_{\text{GLY}}^{\text{GLY}}} \times 100 \quad \text{Ec. 2.9}$$

Los moles de entrada del glicerol se calculan según la diferencia de peso de la jeringa (los moles de glicerol de la disolución preparada fueron calculados por control de los pesos de agua y glicerol, y posteriormente mediante el análisis cuidadoso por cromatografía de gases), mientras que los moles a la salida del reactor se determinan de nuevo con el cromatógrafo de gas calibrado de antemano.

El rendimiento a un producto se determino teniendo en cuenta el número de carbonos en la molécula.

$$R_j = \frac{n^{\circ} C_{\text{salen}}^j}{n^{\circ} C_{\text{entran}}^{\text{GLY}}} \times 100 \quad \text{Ec. 2.10}$$

El balance de carbono (B) se calculo a partir de la ecuación:

$$B = \frac{\sum \text{rendimiento}}{\text{conversión}} \times 100 \quad \text{Ec. 2.11}$$

El cálculo de los productos pesados se realizo a partir de la ecuación 2.12. Los productos pesados son aquellas moléculas complejas que poseen altos puntos de ebullición y que por tanto, no se observan en el análisis cromatográfico. Para verificar la presencia de estos compuestos “pesados” en los burbujeadores, estos se lavaron con acetonitrilo para asegurarse de disolver todo. Posteriormente, el acetonitrilo se evapora y se obtiene una sustancia espesa y aceitosa que se hizo reaccionar con metanol en presencia de BF₃. De esta manera, los alcoholes se convierten en los esteres de metilo, y

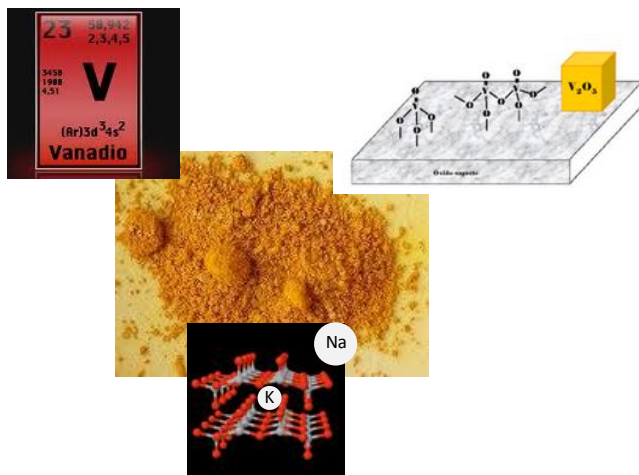
los ácidos carboxílicos en esteres de metilo. Éteres y esteres fueron extraídos en hexano y se analizaron con GC-MS. Los productos observados fueron: ácido 2,2-diisopropanoico, ácido succínico y ácido mucónico.

$$\text{Selectividad a pesados (\%)} = (1 - B) \times 100 \quad \text{Ec. 2.12}$$

Por otra parte, el término “otros” se refiere a las especies que aparecen en el cromatograma, pero cuyos picos no son atribuibles a ninguna de las moléculas que hemos calibrado. Se les asignó una respuesta intermedia entre la de otras moléculas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Corma, V. Fornés, M. I. Juan-Rajadell, J. M. López Nieto, *Applied Catalysis A: General*; **116** (1994) 151.
- [2] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D. E. Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Materials Chemistry*; **15** (2005) 3466.
- [3] T. Miyake, T. Doi, *Applied Catalysis A: General*; **131** (1995) 43.
- [4] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, **2002**.
- [5] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solid and powders: surface area, pore size and density*, Kluwer Academic Publishers, **2003**.
- [6] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Inc., **1967**.
- [7] J. R. Anderson, K. C. Pratt, *Introduction to Characterization and testing of catalysis*, Academic Press, Australia, **1985**.
- [8] B. Imelik, J. E. Vedrine, *Catalyst characterization. Physical techniques for solid materials*, Plenum Press, New York, **1994**.
- [9] P. A. Jacob, *Carboniogenic Activity of Zeolites*, **33**, Amsterdam, **1977**.
- [10] J. Le Bars, J. C. Védrine, A. Auroux, S. Trautmann, M. Baerns, *Applied Catalysis A: General*; **119** (1994) 341.
- [11] M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation*; **8** (2001) 322.
- [12] R. Pereñíguez, J. Hueso, J. Holgado, F. Gaillard, A. Caballero, *Catalysis Letters*; **131** (2009) 164.
- [13] R. Pereñíguez, Ph.D. thesis, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Universidad de Sevilla-CSIC) 2010.



3. OXIDACIÓN PARCIAL DE H_2S SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO

3.1 INTRODUCCIÓN

Los catalizadores basados en óxidos de vanadio se han estudiado ampliamente en los últimos treinta años, dado que se ha observado que son catalizadores selectivos en un número importante de reacciones químicas, en especial en la oxidación parcial de hidrocarburos o la reducción de NO_x [1-5]. En la tabla 3.1 se muestran algunos de los procesos catalíticos industriales que emplean catalizadores que contienen vanadio (bien como pentóxido de vanadio o como óxidos mixtos con vanadio).

Tabla 3.1: *Procesos catalíticos industriales empleando óxidos de vanadio.*

Procesos industriales	Catalizador	Ref.
Oxidación de SO ₂ a SO ₃ en la producción de ácido sulfúrico	V ₂ O ₅	[6]
Oxidación de benceno a anhídrido maléico	óxidos de V, Mo	[7]
Oxidación de acroleína a ácido acrílico	Mo-V-W-O	[8]
Oxidación de butano a anhídrido maléico	V-P-O	[9]
Oxidación de naftaleno a anhídrido ftálico	óxidos de V, Mo	[10]
Oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico	V ₂ O ₅ /TiO ₂	[11]
Reducción selectiva de NO _x con NH ₃	V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂	[12]

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo en el estudio de este tipo de materiales como catalizadores para la oxidación parcial, en fase gaseosa, de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental [13-16].

La química especial del óxido de vanadio y de los catalizadores con óxidos de vanadio (puros o con otros óxidos metálicos, con diferentes estados de oxidación) se debe a una interrelación entre factores estructurales y electrónicos. Estos compuestos tienen parcialmente ocupados los orbitales d, los cuales son responsables de las propiedades electrónicas, magnéticas y catalíticas. La habilidad de los átomos de vanadio de poseer múltiples estados de oxidación estables se debe a la fácil conversión entre los correspondientes óxidos mediante reacciones de oxidación-reducción. Los principales óxidos de vanadio son V₂O₅, VO₂, V₂O₃ y VO. Sin embargo, y además de estos compuestos,

existe una gran variedad de compuestos con valencia mixta representados como $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (entre el V_2O_3 y el VO_2) y $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ ó $\text{V}_{2w}\text{O}_{5w-2}$ (entre VO_2 y V_2O_5), donde n y w son números enteros. Por ello estos materiales son ampliamente utilizados como catalizadores en reacciones de oxidación selectiva [17, 18].

La estructura de todos estos óxidos está perfectamente descrita: VO [19], V_2O_3 (karelianita) [20], VO_2 (estructura rutilo) [21], V_6O_{13} [22], V_4O_9 [23], V_3O_7 [24] y V_2O_5 (shcherbinaite) [25].

El V_2O_5 es, por si mismo, activo en reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos. Pero sus propiedades catalíticas se pueden modificar depositando el óxido de vanadio sobre materiales inorgánicos (soportes) y/o incorporándole otros elementos en la estructura (generalmente como óxidos metálicos, jugando el papel de promotores). Alternativamente, se puede hacer reaccionar los óxidos de vanadio con otros óxidos metálicos para formar nuevos óxidos metálicos mixtos de estructura definida. Pero también se podría simplemente dispersar las especies vanadio (con diferentes tipos de agregación) en soportes. En todos estos casos, la mayor o menor dispersión de los átomos de vanadio, así como el entorno en el que se encuentran dichos átomos, generaran propiedades catalíticas específicas.

Las ventajas de dispersar una fase cristalina activa sobre un soporte adecuado son, fundamentalmente: i) mejorar la resistencia mecánica del material; ii) aumentar la estabilidad térmica (disminuyendo la posible sinterización de la fase cristalina activa); y iii) aumentar el área superficial de las fases cristalinas activas (reducción del tamaño de cristal de la fase cristalina específica). Estas mejoras dependerán claramente de la estructura del soporte, que puede facilitar una mayor/menor interacción entre soporte y fase cristalina, favoreciendo una mayor/menor accesibilidad de los reactivos a los centros activos del catalizador.

Sin embargo, en presencia de ciertos óxidos metálicos (en especial con el TiO_2), es posible generar una capa de óxido de vanadio sobre la superficie del soporte (lo que se denomina monocapa), con lo que el vanadio muestra propiedades catalíticas diferentes a las observadas sobre el óxido de vanadio puro. Una monocapa se define como la cantidad

de especies bidimensionales de óxido de vanadio necesarias para cubrir totalmente la superficie del soporte [2]. Por tanto, las diferencias en las propiedades catalíticas del V₂O₅ y de catalizadores de óxido de vanadio soportado dependerán de la naturaleza de las especies de vanadio sobre la superficie del soporte, que pueden alterar sus propiedades ácidas y/o redox, dependiendo de las características del soporte [5].

En las últimas tres décadas, se han estudiado numerosos materiales como posibles soportes para el óxido de vanadio: i) óxidos metálicos SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Ga₂O₃ y In₂O₃ [5, 26-31] ii) mezcla de óxidos metálicos, como SiO₂/TiO₂, Al₂O₃/TiO₂ [32], SiO₂/Al₂O₃, hidrotalcitas calcinadas (Mg-Al-O) [33], sepiolita (Mg-Si-O) [34, 35] y AlNbO₄ iii) materiales micro y mesoporosos [36, 37], y iv) otros materiales inorgánicos: MgF₂ [38].

También, se han estudiado ampliamente las propiedades físico-químicas de los óxidos de vanadio soportados. En los últimos años, se ha estudiado ampliamente la estructura molecular de las especies de vanadio en la superficie empleando diferentes métodos espectroscópicos: Raman [39-42], IR [39, 43, 44], XANES/EXAFS [39, 45-49], ⁵¹V de RMN en estado sólido [50-53], UV-VIS DRS [39, 54-56], quimioluminiscencia [57, 58], y EPR [31, 46, 59] o XPS [60-62]. En general, la dispersión del óxido de vanadio puede ser entendida en base al diferente carácter ácido-base del soporte empleado, o lo que es lo mismo del punto isoelectrónico del soporte (Tabla 3.2). O lo que es lo mismo, no todos los soportes son capaces de generar la monocapa de vanadio. Así, dependiendo de la mayor o menor interacción del óxido de vanadio y el soporte se favorecerá más o menos la formación de la monocapa. Así, óxidos básicos reaccionan con el V₂O₅ para dar los correspondientes óxidos mixtos. Este es el caso de la obtención de vanadatos de magnesio cuando se intenta preparar por impregnación óxido de vanadio soportado sobre MgO [63].

Sin embargo, sobre óxidos anfóteros, se podrán obtener muy poco recubrimiento (caso de la sílice), un recubrimiento parcial (como en alúmina) o un recubrimiento total (como en óxido de titanio) [60].

El carácter ácido de los óxidos más frecuentemente empleados como soportes decrece del siguiente modo $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2$ [2]. Por tanto, dependiendo de las características del soporte las especies de vanadio formadas en la superficie de estos pueden ser diferentes. Para poder estudiar las especies de vanadio en la superficie es necesario introducir el concepto de monocapa. Entre las diversas técnicas de caracterización físico-químicas, la espectroscopía Raman, parece ser la más adecuada para el estudio de las especies de vanadio presentes en la monocapa. Así, el recubrimiento superficial de especies de óxido de vanadio sobre diferentes soportes óxidos, se ha determinado por espectroscopía Raman y se ha encontrado que es aproximadamente de 7 a 8 unidades de VO_x por nm^2 para los siguientes óxidos, TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y Nb_2O_5 [40]. Sin embargo, cuando el óxido de vanadio está soportado sobre SiO_2 , se observa un recubrimiento máximo de 0,7 unidades de VO_x por nm^2 de superficie. La cantidad de especies de óxido de vanadio depositado sobre sílice es tan baja debido en parte a la baja densidad de la sílice y a la baja reactividad de los grupos hidroxilos de la superficie, puesto que las especies de vanadio reaccionan con estos grupos del soporte y se anclan sobre ellos. Por tanto, para contenidos de vanadio inferiores al 10% del recubrimiento teórico de la superficie el vanadio soportado sobre este material se encuentra disperso formando especies VO_x , mientras que para recubrimientos superiores se observa la formación de cristales de V_2O_5 [64]. De igual modo, la aparición de cristales de V_2O_5 sobre alúmina se observa para contenidos de vanadio equivalentes al 60% del recubrimiento teórico de la superficie, esto sugiere una mayor interacción del soporte con las especies de vanadio respecto al observado con SiO_2 . Sin embargo, cuando se emplea TiO_2 -anatasa como soporte es posible llegar a recubrimientos totales (prácticamente del 90%) del soporte con óxido de vanadio, generando los denominados catalizadores “monocapa”. Debemos señalar que en el caso del sistema VO_x/TiO_2 no se observa la formación de vanadatos de titanio, excepto si los catalizadores son tratados a altas temperaturas [52]. Sin embargo, en el caso del sistema $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, se puede observar la formación de vanadatos de aluminio a temperaturas de 600°C [45].

Tabla 3.2: Punto isoeléctrico (IEP) de los óxidos [5].

Óxido	IEP
Sb ₂ O ₅	< 0,4
WO ₃	< 0,5 (0,3)
V ₂ O ₅	1,4
SiO ₂	1,0-2,0 (3,9)
U ₃ O ₈	4,0
Nb ₂ O ₅	4,3
MnO ₂	3,9-4,5
SnO ₂	5,5
TiO ₂ (r,a) ^a	6,0 (6,0-6,4)
MoO ₃	6,25
γ-Fe ₂ O ₃	6,5-6,9
ZrO ₂ ^b	6,7 (5,9-6,1)
CeO ₂ ^b	6,75
Cr ₂ O ₃ ^b	6,5-7,5
α-, γ-Al ₂ O ₃	7,0-9,0
Y ₂ O ₃ ^b	8,9
α-Fe ₂ O ₃	8,4-9,0
ZnO	8,7-9,7
La ₂ O ₃ ^b	10,4
MgO	12,1-12,7 (11)

^a Anatasa o rutilo^b Hidratado

Por otro lado, los catalizadores de vanadio soportados sobre ZrO₂, forman rápidamente una estructura en multicapas como consecuencia de una débil interacción entre el soporte y el óxido de vanadio dispersado. En este caso, también se observa la formación de ZrV₂O₇ para contenidos de vanadio superiores a la monocapa [31]. Por tanto, la formación de cristales de V₂O₅ está más favorecida cuando el soporte empleado posee propiedades ácidas. Sin embargo, la estructura de las especies de vanadio

depositadas en la superficie del soporte depende también de la naturaleza ácido-base del soporte [5].

Por tanto, un paso clave para comprender el mecanismo catalítico, es poseer un profundo conocimiento de la manera en que las especies de óxido de vanadio están ancladas a la superficie del soporte en las condiciones de reacción. En la bibliografía, se encuentran tres formas diferentes en las cuales el vanadio se puede anclar a la superficie del soporte en función del grado de agregación (Fig. 3.1) [65]: (A) especies aisladas monoméricas con coordinación tetraédrica VO_4 ; (B) especies oligoméricas, conectadas por puentes V-O-V, y en donde el vanadio generalmente muestra una coordinación octaédrica (VO_6); y (C) óxido de vanadio tridimensional, amorfo o cristalino. En la figura 3.1 se muestran las tres posibles formas de anclar/interaccionar el vanadio en la superficie del soporte

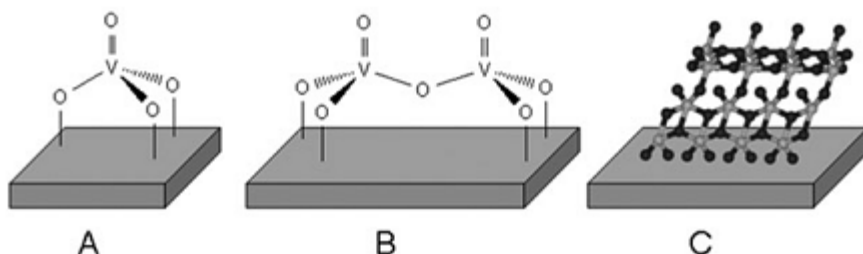


Figura 3.1: Tres formas diferentes de anclar las especies de vanadio [65].

Como se ha mencionado anteriormente, otra manera de optimizar las propiedades catalíticas del óxido de vanadio puede ser la incorporación de ciertos óxidos de metales alcalinos sobre la superficie del óxido de vanadio, V_2O_5 . En este sentido, se ha observado que, la incorporación de metales alcalinos puede modificar las propiedades catalíticas de catalizadores con vanadio [31, 66-70]. Un ejemplo, es el efecto promotor del potasio en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano sobre V_2O_5 [66] o sobre $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [71]. Martín y col. [67], estudiaron la mejora de la selectividad a productos de oxidación parcial en función del alcalino incorporado para la oxidación parcial de alquil-

arométicos sobre V_2O_5 , observando un aumento de la selectividad al correspondiente aldehído para los catalizadores metales alcalinos de mayor tamaño, es decir para cesio y potasio. Esta tendencia se ha visto también, por los mismos autores, para la oxidación de p-metoxitolueno sobre catalizadores de vanadio promovidos con metales alcalinos [68] sugiriendo que el principal efecto de modificar el V_2O_5 con óxidos de metales alcalinos podría deberse a: (i) cambios en la concentración de los centros ácidos-básicos y/o (ii) cambios en las propiedades redox del catalizador [68, 69].

Por otro lado, la actividad catalítica para la combustión de hollín en catalizadores MA-V/ TiO_2 (MA= metal alcalino) disminuye de acuerdo con: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ [72]. Esto sugiere un efecto promotor de los metales alcalinos de mayor basicidad en las reacciones de oxidación parcial, y un efecto promotor de los metales alcalinos de menor tamaño en reacciones de combustión.

Combinando estudios teóricos y experimentales sobre catalizadores de vanadio soportado promovidos con metales alcalinos, se ha observado que la reducibilidad puede explicarse en función de la adsorción de un átomo de hidrógeno, el cual forma un grupo hidroxilo con los enlaces puente V-O-Ti. Además la energías de adsorción disminuye en la serie $\text{Li} > \text{N} > \text{K}$ en concordancia con los datos experimentales de reducción a temperatura programada [73].

Según Bulushev y col. [70], existen diferentes tipos de especies de oxígeno en la superficie del óxido. Además de las especies de oxígeno nucleofílicas (O^{2-}) estructurales se han encontrado también especies de oxígeno electrofílicas (O^\cdot , O_2^\cdot) con alta reactividad. Las especies O^{2-} son principalmente las responsables de la oxidación parcial, mientras que las especies O^\cdot , O_2^\cdot están involucradas en las reacciones de oxidación total. Al adicionar un metal alcalino como potasio sobre el óxido de vanadio se favorece la formación de especies nucleofílicas O^{2-} , lo que explicaría que los catalizadores promovidos con metales alcalinos sean más selectivos a los productos de oxidación parcial.

Además de la modificación de los oxígenos presentes en la superficie del óxido de vanadio, se puede encontrar en la bibliografía otras modificaciones debidas a la presencia de metales alcalinos. Van Hengstum y col. [74], observaron cambios en la naturaleza de

los sitios activos al adicionar potasio al óxido de vanadio. Estos cambios se atribuyeron a la posible formación de un bronce amorfo entre el óxido de vanadio y el potasio. Malet y col. [75], observaron la formación de bronce con la incorporación de cationes Na^+ al V_2O_5 . Cuando la cantidad de Na era inferior al 3%, observaron la formación de compuestos V-Na-O que se reducen a temperaturas más altas que el V_2O_5 , mientras que para contenidos de Na superiores al 3% se forma Na_3VO_4 .

Por tanto, la incorporación de metales alcalinos puede modificar las características superficiales del óxido de vanadio, tanto las propiedades ácido-base como las propiedades redox.

El objetivo de este capítulo es el empleo de catalizadores de vanadio para la oxidación parcial, en fase gaseosa, de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Para ello, se estudiará el óxido de vanadio puro (másico) o soportado. En este último caso se estudiarán como soportes distintos óxidos metálicos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) así como un fosfato de zirconio mesoporoso (PPH).

Por otro lado, y dado que el óxido de vanadio másico o los catalizadores de vanadio que presentan cristales de V_2O_5 dan resultados interesantes también se estudiará el efecto promotor de metales alcalinos en el óxido de vanadio.

En todos los casos se investigaran las modificaciones del óxido de vanadio ya pueden cambiar tanto las propiedades redox y las propiedades ácido-base, pero también la estabilidad del catalizador. Por ello, y para poder elucidar los centros activos y selectivos en la oxidación de sulfuro de hidrógeno, se realizara un estudio detallado de caracterización de estos materiales para poder entender posteriormente su comportamiento catalítico.

3.2 ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE H_2S CON CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO SOPORTADO

3.2.1 Estudio de la influencia del soporte

En la siguiente sección se estudiará la influencia de la naturaleza del soporte sobre las propiedades físico-químicas y catalíticas de estos catalizadores en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno. Con el objetivo de estudiar estos efectos se prepararon distintos catalizadores de vanadio soportados (con contenidos de vanadio del 4 y 8% en peso de vanadio) por impregnación de soluciones acuosas de metavanadato amónico empleando distintos soportes: ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 y un fosfato de zirconio mesoporoso (PPH), tal y como se describe en el apartado 2.2.1.

Debemos señalar que, la cantidad de vanadio incorporado en los catalizadores soportados sobre sílice ha sido menor que en el resto de catalizadores. Esto se debe a que la sílice es capaz sólo de dispersar una mínima cantidad de vanadio (aproximadamente esto se consigue para contenidos de vanadio inferiores al 10% del recubrimiento teórico posible), mientras que para recubrimientos superiores se observa mayoritariamente la formación de cristales de V_2O_5 [64].

Por otro lado, y con fines comparativos, se ha preparado un óxido de vanadio, V_2O_5 , por calcinación del metavanadato amónico a 550°C durante 2 horas.

3.2.1.1 Caracterización de los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado

En la tabla 3.3 se muestra, de forma comparativa, algunas de las características de los catalizadores soportados de óxido de vanadio. En general, se observa que la superficie específica del catalizador depende del área superficial del soporte empleado, y disminuye al aumentar el contenido de vanadio en el catalizador. Sólo en el caso de la serie nVTi no se observaron cambios en la superficie del catalizador, probablemente porque no se superó la monocapa de óxido de vanadio.

Tabla 3.3: Características físico-químicas de los catalizadores basados en óxidos de vanadio soportados

Muestra	Soporte	V (wt.%) ^a	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Resultados H ₂ -TPR ^b	
				T _M	consumo H ₂
0,5VSi	SiO ₂	0,52	191	492	0,01
1VSi	SiO ₂	0,9	187	509	0,14
4VAl	γ-Al ₂ O ₃	4,3	196	480	0,71
8VAl	γ-Al ₂ O ₃	7,2	122	461	1,14
4VZr	ZrO ₂	4,5	31	451	0,73
8VZr	ZrO ₂	8,7	20	450	1,92
4VTi	TiO ₂	3,9	47	392	0,75
8VTi	TiO ₂	7,0	43	440	1,51
4VPPH	PPH	4,1	157	501	0,69
8VPPH	PPH	8,4	151	527	1,61
V ₂ O ₅	-----	56,0	5	618	5,25

^a contenido de vanadio, en % en peso de catalizador^b Temperatura de máximo consumo de H₂ (T_M) y consumo de H₂ en mmol g⁻¹

En la figura 3.2 se muestran los espectros Raman de los catalizadores frescos con contenido en vanadio del 4% (Fig. 3.2 A) y del 8% en peso (Fig. 3.2 B). Se ha incluido también el espectro del V₂O₅ como referencia. En el caso de los catalizadores soportados sobre SiO₂ los contenidos de vanadio fueron del 0,5% y del 1%. En el caso de los catalizadores con mayor contenido en vanadio (Fig. 3.2 B) se observa la presencia de las bandas típicas del V₂O₅ a 995, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 y 150 cm⁻¹ [76, 77]. Sin embargo, para los catalizadores con menor contenido en vanadio estas bandas no son observadas en todos los catalizadores.

La vibración de tensión de los enlaces terminales V=O puede asignarse a la banda a 998 cm⁻¹, mientras que el modo de tensión asimétrico y simétrico de los enlaces puentes

V-O-V puede asignarse a las bandas que aparecen en el espectro Raman a 706 y 489 cm⁻¹ respectivamente. Por último, el modo de tensión asimétrico y simétrico de la triple coordinación del oxígeno (V₃-O) se asigna a las bandas que aparecen en el espectro Raman a 530 y 305 cm⁻¹ respectivamente. Las bandas a 410 y 289 cm⁻¹ corresponden al modo de vibración de flexión de los enlaces V-O-V y la triple coordinación del oxígeno (V₃-O), respectivamente, mientras que la banda a 159 cm⁻¹ corresponde a la estructura laminar en capas [78].

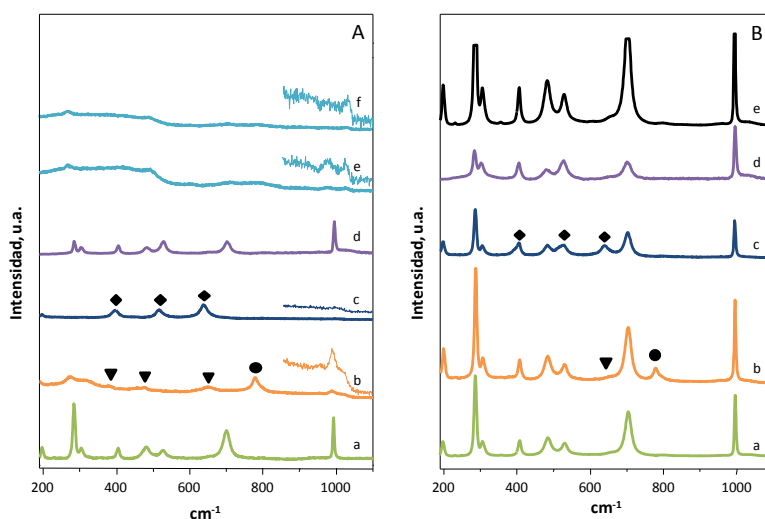


Figura 3.2: Espectros Raman de los catalizadores de óxido de vanadio soportados con un contenido de vanadio del 4% (A) y 8% (B). Soportes: γ -Al₂O₃ (a), ZrO₂ (b), TiO₂ (c), PPH (d). Con efectos comparativos, se han incluido los espectros del óxido de vanadio soportados sobre SiO₂ con 0,5% y 1% de V (A, espectro e y f), así como el espectro del V₂O₅ (B, espectro e). Símbolos: TiO₂ (◆), ZrO₂ (▼) y ZrV₂O₇ (●).

Como se observa en la figura 3.2, los catalizadores con un 4% en vanadio en los que se ha incorporado el óxido de vanadio sobre un soporte ácido (PPH, γ -Al₂O₃), presentan las bandas típicas del V₂O₅. En cambio en los catalizadores 4VTi y 4VZr no se observa la formación de cristales de V₂O₅. Si ampliamos la zona del doble enlace terminal, es decir la zona del espectro desde 850 a 1100 cm⁻¹, se observa como el catalizador 4VZr si presenta esta banda, pero esta es de muy baja intensidad. Además de esta banda, se

observa un hombro a 1024 cm^{-1} , el cual corresponde a enlaces $\text{V}=\text{O}$ terminales en un clúster amorfo [78]. Estos resultados son similares a los encontrados en bibliografía, donde se señala que las especies de vanadio formadas en la superficie del soporte depende en gran medida de las propiedades ácido-base del soporte empleado [5]. Cabe resaltar que los catalizadores soportados sobre SiO_2 presentan principalmente la banda a 1024 cm^{-1} . Debemos señalar que, en algunos casos se observan las bandas correspondientes al soporte (para los catalizadores con ZrO_2 y TiO_2). Así en los catalizadores soportados sobre TiO_2 se observan bandas a 399, 514 y 638 cm^{-1} características de los modos de vibración de la fase anatasa del TiO_2 [26], mientras que en los catalizadores soportados sobre ZrO_2 se observan bandas a 377, 472, 558, y 634 cm^{-1} características de los modos de vibración de la fase monoclinica del ZrO_2 [26]. Además de todas estas bandas en los catalizadores soportados sobre ZrO_2 se observa también otra banda a 778 cm^{-1} , la cual es característica de la formación de polivanadatos, más concretamente de la formación de ZrV_2O_7 [26], lo cual está de acuerdo con el hecho de que el ZrO_2 forma con gran facilidad una estructura en multicapas como consecuencia de una débil interacción entre el soporte y el óxido de vanadio dispersado, formándose el ZrV_2O_7 . También se puede observar para los catalizadores con un contenido de vanadio del 8% que la relación de intensidades entre la banda a 995 (la cual indica los enlaces terminales $\text{V}=\text{O}$) y 704 cm^{-1} (la cual indica la presencia de puentes $\text{V}-\text{O}-\text{V}$), es mucho mayor para los catalizadores soportados sobre PPH que para los catalizadores soportados sobre TiO_2 y ZrO_2 , sugiriendo que en estos últimos soportes la presencia de especies poliméricas es mayor y estaría más favorecida que la formación de cristales de V_2O_5 . En este sentido es conocido que tanto el óxido de zirconio como, especialmente el óxido de titanio tiene una gran afinidad para la dispersión del vanadio en la superficie del soporte, alcanzándose recubrimientos cercanos a la monocapa del óxido de vanadio [79].

A continuación se estudió las características de las especies de vanadio en el catalizador (entorno de coordinación y/o estado de oxidación) presentes en los catalizadores estudiados. Para ello se ha empleado la espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Visible (RD-UV-vis). En la figura 3.3 se muestran los espectros de RD-UV-vis de

los catalizadores soportados con contenido en vanadio del 4% (Fig. 3.3 A) y con 8% en peso (Fig. 3.3 B), así como del V₂O₅. En el caso de los catalizadores soportados sobre SiO₂ los contenidos de vanadio fueron del 0,5 y 1%. En el caso del V₂O₅ no soportado, se observa la presencia de bandas a 232, 330 y 475 nm [31, 80]. La banda de absorción en la región de 270-290 nm indica la presencia de especies aisladas de V⁵⁺ tetraédricas mientras que las bandas a 300 y 330 nm indican la presencia de especies poliméricas tetraédricas de V⁵⁺. Además de estas bandas, otra banda alrededor de 475 nm se observa, la cual está asociada a la presencia de V₂O₅ bulk [81]. No se observan bandas en el rango de 600-800 nm, indicando la ausencia de especies de vanadio en estado de oxidación +4 [81].

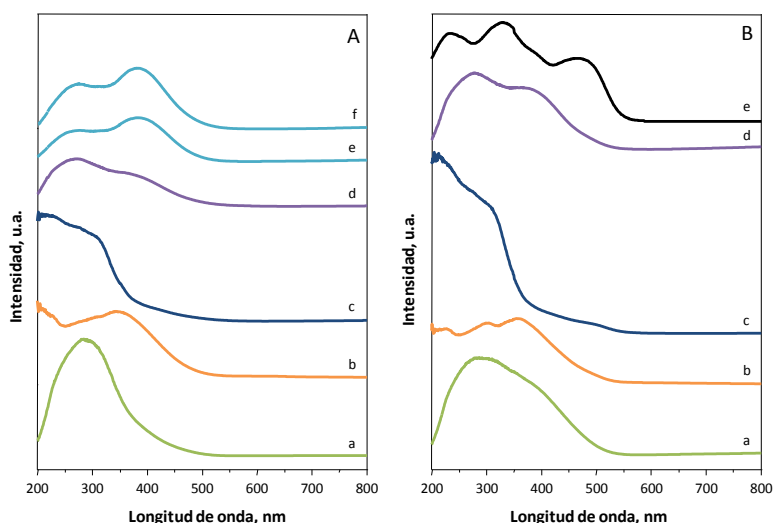


Figura 3.3: Espectros DR-UV-vis de los catalizadores de óxido de vanadio soportados con un contenido de vanadio del 4% (A) y 8% (B). Soportes: Al₂O₃ (a), ZrO₂ (b), TiO₂ (c), PPH (d). Con efectos comparativos, se han incluido los espectros del óxido de vanadio soportados sobre SiO₂ con 0,5% y 1% de V (A, espectro e y f), así como el espectro del V₂O₅ (B, espectro e).

En el caso de los catalizadores soportados, se observa una disminución o desaparición de la banda característica a la presencia de cristales de V₂O₅ (a 475 nm). En cambio, la intensidad de las bandas en el rango de 200-400 nm aumenta, esto indica la presencia de especies de V⁵⁺ con coordinación tanto tetraédrica como octaédrica [31].

Como se observa en la figura 3.3 A, los catalizadores soportados sobre TiO_2 o ZrO_2 no presentan la banda característica del V_2O_5 , confirmando que en estos casos se forman preferentemente especies poliméricas en los catalizadores con un 4% en vanadio. Sin embargo, en los correspondientes catalizadores con un 8% en peso se observa la presencia de la banda a 475 nm, lo que confirma la formación de cristales de V_2O_5 . Ahora bien, dado que la intensidad de esa banda no es muy grande, estos resultados sugieren que la formación del V_2O_5 en estos soportes será minoritaria. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos anteriormente mediante espectroscopía Raman. Como se ha dicho anteriormente los catalizadores soportados sobre TiO_2 y ZrO_2 , forman mayoritariamente especies poliméricas. En cambio, en los catalizadores soportados sobre soportes ácidos (Al_2O_3 y PPH) está más favorecida la formación de cristales de V_2O_5 .

Una vez estudiadas las especies de vanadio presentes en estos catalizadores se estudiaron las propiedades redox. Para ello se empleó la reducción a temperatura programada de H_2 (H_2 -TPR). Los perfiles de H_2 -TPR desde temperatura ambiente hasta 800°C se muestran en la figura 3.4. El estudio de los catalizadores muestra generalmente un pico ancho, el cual está asociado a la reducción de V^{5+} a V^{3+} .

En el caso de la reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores soportados sobre SiO_2 ó el fosfato de zirconio mesoporoso (PPH) se observa un único máximo, centrado alrededor de 500°C . Este comportamiento similar entre ambos catalizadores era de esperar, ya que el PPH consta de láminas de fosfato de zirconio, separadas por galerías de sílice porosas dando lugar a un sólido mesoporoso. En este sentido, los resultados de TPR del catalizador **8VPPH** presenta una anchura para el máximo de reducción más grande que el observado para el catalizador **4VPPH**, lo que sugiere que las diferencias entre el catalizador con 4 y 8% de vanadio puede estar relacionado con el tamaño de partícula de los cristales de V_2O_5 , aunque también podría deberse a una mayor dificultad de reducción en las galerías al aumentar el tamaño del cristal del V_2O_5 . Por otro lado, los catalizadores con menor contenido de vanadio presentan un pico de reducción menos intenso que en el catalizador con mayor contenido

de vanadio, lo que indica la menor cantidad de centro redox sobre el catalizador (Tabla 3.3).

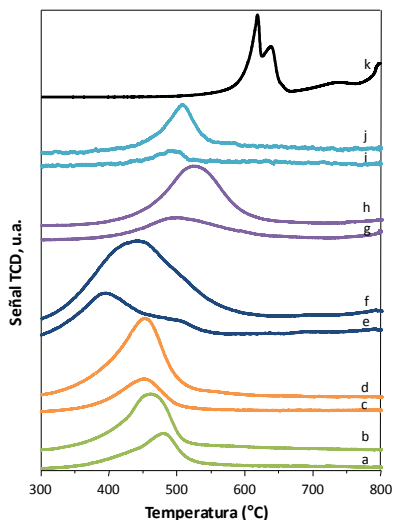


Figura 3.4: Perfiles de H_2 -TPR para los catalizadores: 4VAI (a), 8VAI (b), 4VZr (c), 8VZr (d), 4VTi (e), 8VTi (f), 4VPPH (g), 8VPPH (h), 0,5VSi (i), 1VSi (j), V_2O_5 (k).

Por otra parte, los catalizadores soportados sobre γ -alúmina o ZrO_2 presentan también un único pico de reducción. Para los catalizadores con contenidos de vanadio del 4% en peso, presentan un pico de reducción ancho centrado a 480°C o 450°C respectivamente. Este pico se desplaza a temperaturas menores al aumentar el contenido de vanadio. En los perfiles de reducción se observa además que la temperatura de reducción para materiales soportados sobre soportes silíceos es mayor que para materiales soportados sobre γ -alúmina o ZrO_2 , lo que sugiere una mayor facilidad de reducción de los catalizadores soportados sobre γ -alúmina y óxido de zirconio, posiblemente por cierta interferencia del soporte con el V_2O_5 .

En los catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre TiO_2 , los resultados de TPR muestran la aparición de dos máximos de reducción (para el catalizador con un 4% de vanadio) o de un máximo (pero mucho más ancho) para el catalizador con un 8% de vanadio).

vanadio. Estos máximos de reducción se encuentran centrados entre 350 y 550°C, aunque dichas temperaturas dependen del contenido de vanadio.

Estos resultados sugieren que, aunque en la mayoría de los casos aparece de forma mayoritaria el V₂O₅, en el caso de los catalizadores soportados sobre TiO₂ existe también otro tipo de especies de vanadio con una reducibilidad menor que el V₂O₅. Estas especies deben estar interaccionando con el soporte formando, muy probablemente, mezclas sólidas.

En la tabla 3.3 se muestra el consumo de hidrógeno observado durante la TPR. A partir de estos datos se puede calcular el estado medio de oxidación del vanadio para los catalizadores estudiados. En todos los casos el estado medio de oxidación después de los experimentos de TPR es +3 lo que sugiere que todos los centros de vanadio son accesibles en la reacción. Por tanto, la reducibilidad de las especies vanadio en estos catalizadores disminuye de acuerdo con: VTi > VAl ≈ VZr > VSi ≈ VPPH > V₂O₅.

Una vez conocidas las diferentes especies de vanadio formadas sobre los diferentes soportes, se estudio la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.

3.2.1.2 Actividad catalítica

El sistema de reacción empleado para llevar a cabo los experimentos catalíticos de oxidación parcial de H₂S a azufre elemental sobre catalizadores de vanadio soportados ha sido descrito en el apartado 2.4.1. La actividad catalítica de los catalizadores se ha evaluado a presión atmosférica, en el rango de temperaturas de 140-260°C y a un tiempo de contacto de 32,5 g_{cat} h mol⁻¹. Empleando una alimentación de H₂S/aire/He con una relación molar 1,2/5/93,8 respectivamente.

En la figura 3.5 se muestra la variación de la conversión del sulfuro de hidrógeno en función del tiempo de reacción obtenida a una temperatura de reacción de 200°C para los catalizadores con bajo contenido de vanadio (Fig. 3.5 A) y para los catalizadores con altos contenidos de vanadio (Fig. 3.5 B), mientras que la figura 3.6 muestra, de forma comparativa, los resultados catalíticos obtenidos para un tiempo de reacción de 120

minutos. En ambos casos, y con fines comparativos, se ha incluido la conversión de H_2S obtenida sobre V_2O_5 puro.

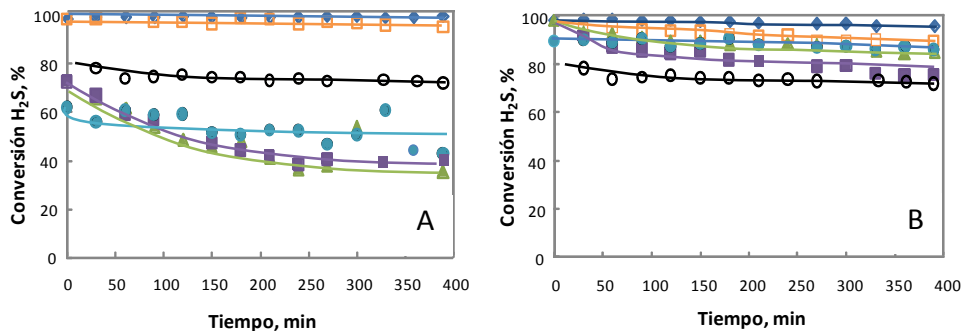


Figura 3.5: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores soportados con un contenido de vanadio del 4% (A) y 8% en peso (B). Soportes: Al_2O_3 (\blacktriangle), ZrO_2 (\square), TiO_2 (\blacklozenge), PPH (\blacksquare). Con efectos comparativos, se han incluido los resultados obtenidos con el óxido de vanadio soportados sobre SiO_2 (\bullet), así como los resultados del V_2O_5 (O).

En el caso de los catalizadores con un menor contenido de vanadio (Fig. 3.5 A), las propiedades catalíticas dependen del soporte. Así, los catalizadores soportados sobre ZrO_2 o TiO_2 son más activos que el óxido de vanadio puro, mientras que los soportados sobre SiO_2 , Al_2O_3 ó PPH son menos activos que el V_2O_5 . Por otro lado, en todos ellos se observa cierta desactivación del catalizador con el tiempo de reacción. Por último, señalar que la selectividad a azufre con el catalizador 4VPPH es superior al 99%, mientras que para el resto de catalizadores es alrededor del 96%.

En los catalizadores con mayores contenidos de vanadio se observa una mayor actividad catalítica que la observada para el óxido de vanadio puro. Sin embargo, dependiendo del soporte empleado se observa una tendencia de la desactivación diferente. Así, la actividad catalítica decrece en el siguiente orden $8\text{VTi} > 8\text{VZr} > 1\text{VSi} > 8\text{VAI} > 8\text{VPPH} > \text{V}_2\text{O}_5$.

Por otro lado, se observa como los catalizadores soportados sobre TiO_2 y ZrO_2 con un 4% y 8% en peso de vanadio no muestran diferencias significativas, mientras que en los catalizadores soportados sobre SiO_2 , PPH y Al_2O_3 se observa un rendimiento a azufre

mayor para los catalizadores con mayor contenido en vanadio (Fig. 3.6). Estos resultados pueden explicarse si consideramos la mayor interacción de las especies de vanadio con el soporte en los catalizadores preparados sobre TiO_2 o ZrO_2 .

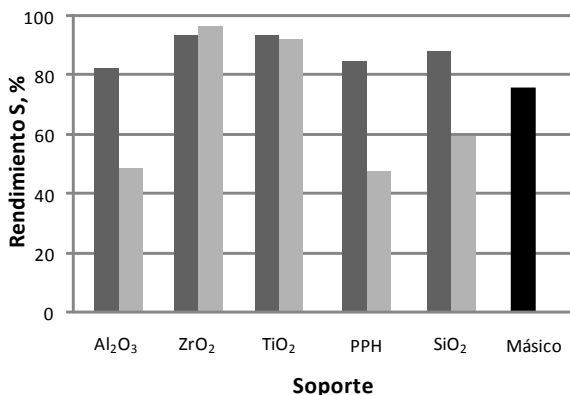


Figura 3.6: Rendimiento de azufre para los distintos catalizadores soportados (tiempo de reacción de 120 minutos). Contenidos de vanadio: 8% (■) y 4% en peso (▒). Con fines comparativos se han incluido los resultados con los catalizadores soportados sobre SiO_2 con 1 (■) y 0,5% en peso (▒), y el catalizador másico de V_2O_5 (■).

Finalmente, podemos concluir que de los catalizadores estudiados, el catalizador más activo es el catalizador 8VTi, el cual también presenta una menor desactivación. Sin embargo, este catalizador presenta una selectividad a azufre inferior que la observada para el catalizador soportado sobre fosfato de zirconio mesoporoso (PPH), el cual presenta una selectividad a azufre superior al 99%. Por tanto, y desde un punto de vista más aplicado, de todos los catalizadores estudiados el que presenta mejores resultados catalíticos es el catalizador 8VPPH.

Según estos resultados, los catalizadores soportados sobre soportes ácidos, en los cuales se forman preferentemente cristales de V_2O_5 son menos activos que los catalizadores soportados sobre TiO_2 y ZrO_2 , en los cuales se forman especies poliméricas principalmente. En cambio, la selectividad a azufre sigue una tendencia opuesta. Por

tanto, los cristales de V_2O_5 parecen ser selectivos para la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental.

En la figura 3.7 se muestra, comparativamente, la actividad de los catalizadores soportados a 200°C (a un tiempo de reacción de 120 min) y la temperatura de máximo consumo de hidrógeno observada en los experimentos de H_2 -TPR, para los catalizadores con contenidos de vanadio bajos (Fig. 3.7 A) y para contenidos de vanadio altos (Fig. 3.7 B).

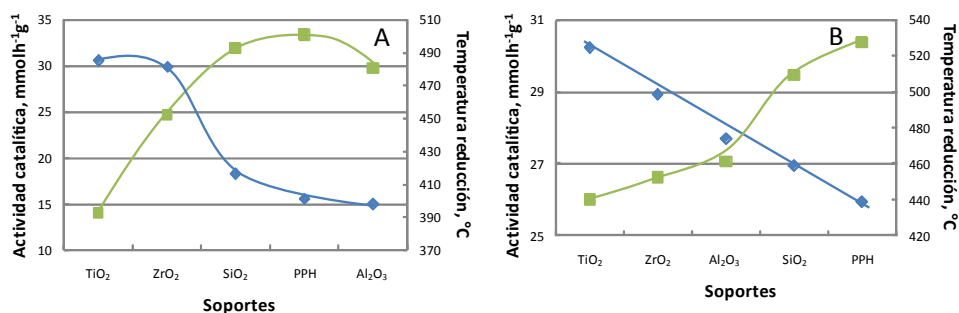


Figura 3.7: Actividad catalítica observada durante la oxidación de H_2S sobre catalizadores de vanadio soportados (tiempo de reacción 120 min) (◆) y temperatura de máximo consumo de hidrógeno en el H_2 -TPR (■).

Se puede observar un claro paralelismo entre la actividad catalítica y la reducibilidad de los centros de vanadio. Así, a medida que aumenta la temperatura de máximo consumo de hidrógeno o, en otras palabras, a medida que es más difícil reducir las especies de vanadio menor es la actividad catalítica. Por tanto, se puede concluir que la actividad catalítica está relacionada con la reducibilidad de las especies vanadio del catalizador.

De acuerdo a Shin y col. [14], el óxido de vanadio puro como soportado sobre SiO_2 es activo y selectivo para la transformación de H_2S a azufre elemental, reduciéndose las especies de vanadio durante la reacción. Por tanto, y para comprobar las posibles modificaciones de los catalizadores tras la oxidación de sulfuro de hidrógeno en las

condiciones de reacción estudiadas, se ha realizado un estudio de caracterización de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno.

3.2.1.3 Caracterización de los catalizadores después de ser usados en reacción

La figura 3.8 presenta los espectros Raman de los catalizadores de óxido de vanadio soportados, con contenidos de vanadio del 4% (Fig. 3.8 A) y del 8% (Fig. 3.8 B), después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno.

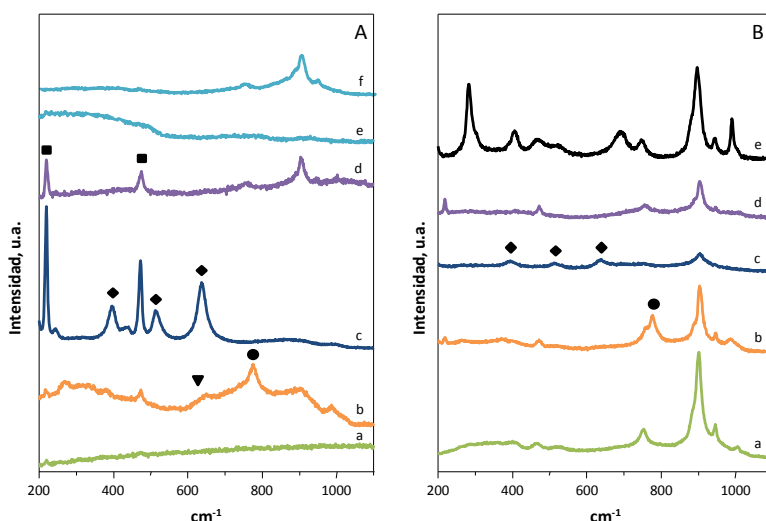


Figura 3.8: Espectros Raman de los catalizadores de óxido de vanadio soportados con un contenido de vanadio del 4% (A) y 8% (B) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S . Soportes: Al_2O_3 (a), ZrO_2 (b), TiO_2 (c), PPH (d). Con efectos comparativos, se han incluido los espectros del óxido de vanadio soportados sobre SiO_2 con 0,5% y 1% de V (A, espectro e y f), así como el espectro del V_2O_5 (B, espectro e). Símbolos: TiO_2 (◆), ZrO_2 (▼) y ZrV_2O_7 (●), S_x (■).

En primer lugar, cabe destacar el drástico cambio que existe entre los espectros Raman de los catalizadores usados en reacción y los obtenidos para estos mismos catalizadores antes de reacción (Fig. 3.2). Así, en todos los casos, se observa la desaparición o disminución drástica de las intensidades de las bandas correspondientes al V_2O_5 (998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 y 159 cm^{-1}). Además, se observa la aparición

de nuevas bandas: i) bandas a 472 y 218 cm^{-1} , que estarían relacionadas con la presencia de especies poliméricas de azufre [82]; ii) bandas a 920 , 900 (con un hombro a 886 cm^{-1}) y 720 cm^{-1} que podrían estar relacionadas con una reducción parcial del V_2O_5 .

La presencia de las bandas de azufre a 218 cm^{-1} asignada al modo de vibración de tensión del S-S-S y 472 cm^{-1} asignada al modo de vibración de flexión de especies poliméricas de S adsorbidas en multicapa [82], sugiere la presencia de cristales de azufre en la superficie (lo que quizás podría deberse a una cierta dificultad en la desorción del azufre durante la reacción). Sin embargo, debemos señalar que estas bandas no se observaron en los espectros Raman del óxido de vanadio másico después de ser usado en reacción. Por tanto, la mayor o menor presencia de estas bandas parece depender del soporte empleado y del contenido de vanadio (y por tanto del recubrimiento del soporte). En ese sentido, estos resultados sugieren ciertas diferencias en la desorción de azufre de la superficie del catalizador, las cuales deben estar relacionadas con la naturaleza del soporte y el grado de exposición del soporte (o el grado de recubrimiento de la superficie del soporte por vanadio).

Por otra parte, y de acuerdo con resultados previos [83], la aparición de bandas Raman a 900 , 720 cm^{-1} con un hombro a 886 cm^{-1} podría atribuirse a la presencia de cristales de V_4O_9 en nuestros catalizadores, los cuales se formarían durante la reacción. Esto sugiere que, en las condiciones de reacción empleadas, y probablemente debido a una lenta reoxidación del catalizador, el catalizador se reduce parcialmente. Sin embargo, parecería que la formación de estos cristales de V_4O_9 sería relativamente estable.

Debemos indicar que la banda Raman a 900 cm^{-1} característica del V_4O_9 [83] sólo se ha observado cuando los espectros Raman se realizaron con una radiación láser de 785 nm , mientras que no se observa cuando excitamos con un láser de longitud de onda de 514 nm [84]. Este efecto, puede ser explicado por efectos de resonancia en los óxidos de vanadio reducidos. La caracterización de estos óxidos es posible si se elige la longitud de onda de excitación adecuada. Efectos similares de resonancia para distintos estados de oxidación fueron ya observados anteriormente por Mestl y col. [85, 86] en el estudio de óxidos de molibdeno parcialmente reducidos.

Por otro lado, la asignación de la banda a 920 cm^{-1} no está del todo aclarada [87, 88]. Esta banda podría estar relacionada con el modo de vibración de flexión de las cadenas de vanadatos unidas a grupos dioxo [87] o a la presencia de una fracción de $\text{O}_d\text{V}(\text{OH})_2\text{-O}_b\text{-M}$ en la superficie del soporte [88].

Sin embargo, debemos resaltar la ausencia de cristales de VO_2 en el catalizador usado, el cual se caracteriza por presentar una banda a 614 cm^{-1} en los espectros Raman [89].

Por otro parte, la intensidad de las bandas a 751 y 900 cm^{-1} , que sugieren la presencia de especies reducidas en los catalizadores usados en la oxidación de H_2S , varían dependiendo del soporte empleado y del contenido de vanadio. Dado que estas dos bandas se observan también claramente en el espectro Raman del catalizador V_2O_5 sin soportar, sugiere que la reducción del V_2O_5 es una etapa clave en el comportamiento catalítico de estos materiales.

Para confirmar la posible presencia de especies parcialmente reducidas de vanadio, se caracterizaron los catalizadores usados mediante reflectancia difusa (DR-UV-vis). En la figura 3.9 se presentan los espectros de DR-UV-vis para los catalizadores soportados con contenidos de vanadio del 4% (Fig. 3.9 A) o del 8% (Fig. 3.9 B), después de ser empleados en la oxidación de H_2S a azufre elemental a 200°C .

Si comparamos estos resultados con los obtenidos para los catalizadores frescos (Fig. 3.3) no se observan cambios importantes en la zona entre 200 y 500 nm . Sin embargo, si se observan cambios significativos para la zona de $600\text{-}800\text{ nm}$, en especial cuando se amplía la intensidad de la bandas (Fig. 3.9 C). La aparición de bandas en esta zona del espectro está asociada a transiciones d-d de especies de V^{4+} [53-55]. Por lo que se puede concluir que parte de los átomos de vanadio presentes inicialmente en los catalizadores soportados en estado de oxidación de $+5$, se reducen a un estado de oxidación $+4$. Sin embargo esta reducción es sólo parcial ya que además se observan bandas características de V^{5+} .

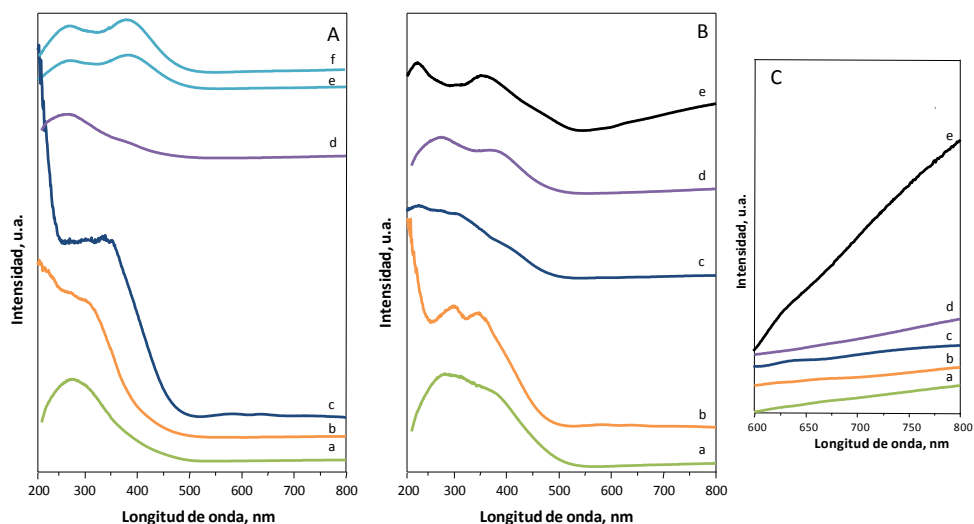


Figura 3.9: Espectros DR-UV-vis de los catalizadores de óxido de vanadio soportados con un contenido de vanadio del 4% (A), 8% en peso (B) y ampliación de la zona del espectro comprendida entre 600-800 nm para los catalizadores con un 8% en peso de vanadio (C) después de ser empleados en la oxidación de H_2S . Soportes: Al_2O_3 (a), ZrO_2 (b), TiO_2 (c), PPH (d). Con efectos comparativos, se han incluido los espectros del óxido de vanadio soportados sobre SiO_2 con 0,5% y 1% de V (A, espectro e y f), así como el espectro del V_2O_5 (B, espectro e).

3.2.2 Estudio de la influencia del contenido de vanadio

Como se ha mostrado en la sección anterior, existe una influencia importante del contenido de vanadio en las propiedades catalíticas de los catalizadores soportados. Por esto, parecía conveniente llevar a cabo un estudio más exhaustivo de la influencia del contenido de vanadio en las propiedades físico-químicas y catalíticas de estos catalizadores. Este estudio se ha llevado a cabo con dos soportes, γ -alúmina y fosfato de zirconio mesoporoso (PPH), ya que los catalizadores preparados con estos soportes presentaban los resultados catalíticos más interesantes.

Para este estudio se ha variado el contenido de vanadio desde el 2 al 12% (alúmina) o al 16% en peso de vanadio (PPH). En todos los casos el vanadio se ha incorporado por impregnación tal y como se detalla en el apartado 2.2.1.

3.2.2.1 Caracterización de los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado

a) Catalizadores de vanadio soportados sobre γ -Al₂O₃

Se han preparado catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre γ -alúmina con diferentes contenidos de vanadio (2, 4, 8 y 12 % en peso de vanadio). Los catalizadores se han denominado como **nVAI**, siendo n el contenido teórico de vanadio (% en peso) del catalizador. En la tabla 3.4 se presentan, en forma resumida, algunas de las características de los catalizadores **nVAI**. Se puede observar que, el área superficial disminuye con el aumento del contenido de vanadio del catalizador.

Tabla 3.4: Características físico-químicas de los catalizadores **nVAI**.

Muestra	V (wt.%) ^a	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Resultados H ₂ -TPR ^b		
			T _M	mmol _{H2} g ⁻¹	mol _{H2} mol _V ⁻¹
0VAI	0	208	-	0	0
2VAI	2,1	191	487	0,48	1,22
4VAI	4,3	196	480	0,71	0,90
8VAI	7,2	122	461	1,14	0,73
12VAI	12,4	85	436	2,93	1,24

^a contenido de vanadio, en % en peso

^b Temperatura de máximo consumo de H₂ (T_M) y consumo de H₂ en mmol_{H2} g⁻¹ y en mol_{H2} mol_V⁻¹

En la Figura 3.10 A se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados. En los catalizadores con contenido en vanadio menor del 8% sólo se observa los picos de difracción característicos del soporte, γ -alúmina (JCPDS: 10-425). Sin embargo, al aumentar el contenido de vanadio aparecen nuevas reflexiones a $2\theta = 15,3; 20,3; 21,8; 25,7; 26,2; 31,2; 34,3; 41,1; 47,3; 51,2$ y 53° . Estas reflexiones confirman la presencia de cristales de V₂O₅ (JCPDS: 41-1426).

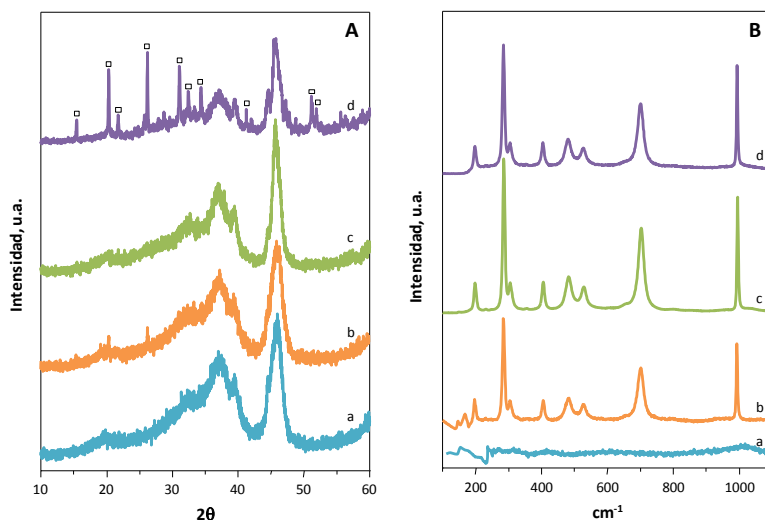


Figura 3.10: Difractogramas de XRD (A) y espectros Raman (B) para los catalizadores calcinados: 2VAI (a), 4VAI (b), 8VAI (c), 12VAI (d). Símbolos: V₂O₅ (□).

La figura 3.10 B presenta los espectros Raman, a temperatura ambiente, de los catalizadores **nVAI** calcinados a 550°C. Cabe destacar que la alúmina no presenta bandas Raman debido al carácter iónico del enlace Al-O [90]. En general, los espectros Raman presentan bandas a 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 y 159 cm⁻¹. Estas bandas son características de los modos de vibración de cristales V₂O₅ [76, 91]. Además de estos, se aprecia la presencia de un hombro a 1024 cm⁻¹, en las muestras con bajo contenido en vanadio, el cual está asociado al enlace V=O terminal de un clúster amorfo [78].

El hecho de que se observen las bandas Raman de cristales de V₂O₅ en catalizadores con bajos contenidos de vanadio mientras que dichos cristales de V₂O₅ no se observan por XRD sugiere la formación de fase cristalina con tamaño de cristal pequeño (< 5 nm). Sin embargo, la aparición de esta fase cristalina en los espectros Raman se debe a la mayor sensibilidad de la espectroscopía Raman para materiales cristalinos [92].

Por otra parte, se ha llevado a cabo el estudio por espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Visible (RD-UV-vis), con el fin de conocer la coordinación (y el entorno), así como el estado de oxidación de las especies de vanadio presentes en los catalizadores estudiados. En la figura 3.11 A se muestran los espectros DR-UV-vis para los catalizadores

nVAI. Las bandas observadas en el rango de 200-500 nm se pueden asignar a la transferencia de carga de baja energía del O^{2-} al V^{5+} mientras que las transiciones d-d de las especies de V^{4+} aparecen a energías mayores (600-800 nm) [93, 94].

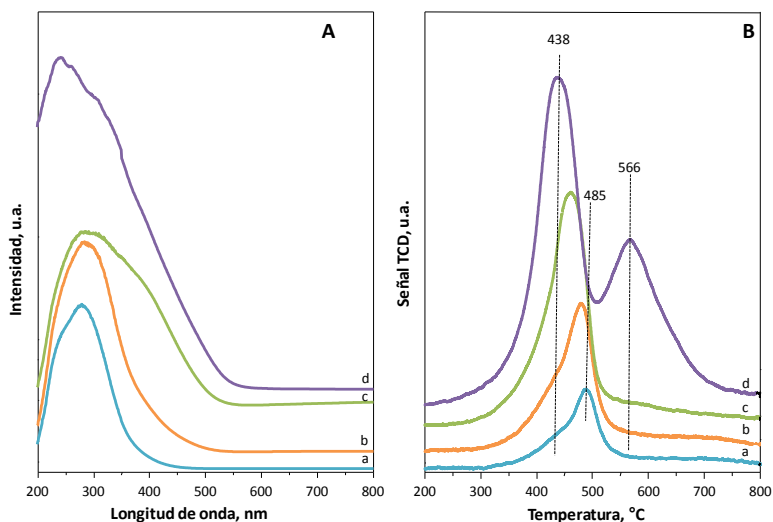


Figura 3.11: Espectros DR-UV-vis (A) y TPR- H_2 (B) de catalizadores calcinados: 2VAI (a), 4VAI (b), 8VAI (c), 12VAI (d).

El catalizador con menor contenido en vanadio muestra un máximo centrado a 277 nm. Este máximo se desplaza a mayores longitudes de onda al aumentar el contenido de vanadio, apareciendo a 390 nm en el catalizador con mayor contenido de vanadio (12% en peso de V). La banda de absorción en la región de 270-290 nm indica la presencia de especies aisladas de V^{5+} tetraédricas mientras que las bandas a 300 y 330 nm indican la presencia de especies poliméricas octaédricas de V^{5+} [54-56]. Sin embargo, las bandas de absorción que aparecen en la región de 350-400 nm sugieren la presencia de especies octaédricas de V^{5+} [54-56]. Además de estas bandas, se observa otra banda alrededor de 465 nm en los catalizadores con un contenido en vanadio mayor del 8%. Esta banda está asociada a la presencia de cristales de V_2O_5 [54-56, 81]. En ningún caso, se observan bandas en el rango de 600-800 nm, lo que sugiere la ausencia de especies de vanadio con estado de oxidación +4 [81]. Por lo tanto, las especies de V^{5+} tetraédricas predominan a

bajos contenidos de vanadio, mientras que a altos contenidos de vanadio las especies predominantes son las especies poliméricas y cristales de V₂O₅, lo que está de acuerdo con resultados obtenidos anteriormente para catalizadores de vanadio soportados sobre γ -Al₂O₃ [5].

La reducibilidad de las especies vanadio en los catalizadores **nVAI** se ha estudiado por H₂-TPR. Los perfiles de H₂-TPR desde temperatura ambiente hasta 800°C se muestran en la figura 3.11 B. Estos catalizadores muestran un máximo (en catalizadores con bajos contenidos en vanadio) o dos máximos de reducción (en catalizadores con altos contenidos en vanadio), los cuales están relacionadas con la reducción de las especies de V⁵⁺ [95]. El catalizador con menor contenido en vanadio (2% en peso) presenta una banda de reducción ancha centrada a 485°C, mientras que esta banda se desplaza a temperaturas menores al aumentar el contenido de vanadio. Así, para el catalizador con mayor contenido en vanadio (12% en peso), esta banda aparece a 438°C. Sin embargo, este catalizador muestra un segundo pico de reducción a temperaturas mayores (566°C), el cual podría estar relacionado con la presencia de cristales de V₂O₅ de mayor tamaño [95]. De este modo, la mayor temperatura de reducción encontrada para el catalizador con un alto contenido en vanadio puede deberse a la formación de cristales de tamaño grande de V₂O₅, los cuales tendrían una menor accesibilidad del H₂ durante las medida de TPR.

Por otro lado, en la tabla 3.4 se muestra el consumo de H₂ obtenido para los catalizadores de **nVAI** durante el estudio de TPR. A partir del consumo de hidrógeno se puede obtener el estado medio de oxidación de estos catalizadores. Los resultados obtenidos con estos catalizadores indican que, en todos los casos, el consumo de hidrógeno estaría relacionado con un reducción de V(V) a V(III).

b) Catalizadores de vanadio soportados sobre PPH

Dado que existían grandes diferencias en la influencia del contenido de vanadio sobre las propiedades catalíticas en catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃, parecía de interés hacer un estudio más detallado de los catalizadores soportados sobre fosfato de

zirconio mesoporoso (PPH), material mesoporoso térmicamente estable e uniforme, en un intervalo de mesoporo de 1,5 y 2,5 nm, con una área superficial elevada [96]. En la sección 2.2.1.1 se ha descrito el procedimiento de síntesis del fosfato de zirconio mesoporoso. Por otro lado, se han preparado catalizadores de óxido de vanadio sobre PPH con diferentes contenidos de vanadio (2, 4, 8, 12 y 16% en peso de vanadio). Los catalizadores se han denominado como **nVPPH**, siendo n el contenido teórico de vanadio (% en peso de V) en el catalizador.

En la tabla 3.5 se muestran de forma resumida algunas de las características de los catalizadores **nVPPH**. El área superficial del catalizador disminuye con el aumento del contenido de vanadio, pasando de 556 m²/g para el soporte a menos de 100 m²/g para los catalizadores con contenidos de vanadio superiores al 10%.

Tabla 3.5: Características físico-químicas de los catalizadores **nVPPH**

Muestra	V (wt.%) ^a	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Resultados H ₂ -TPR ^b		
			T _M	mmol _{H₂} g ⁻¹	mol _{H₂} mol _V
0VPPH	0	556	-	0	0
2VPPH	2,1	212	523	0,23	0,59
4VPPH	4,1	158	501	0,69	0,88
8VPPH	8,4	151	527	1,61	1,03
12VPPH	12,7	90	540	2,52	1,07
16VPPH	16,9	35	562	4,20	1,34

^a contenido de vanadio, en % en peso

^b Temperatura de máximo consumo de H₂ (T_M) y consumo de H₂ en mmol_{H₂} g⁻¹ y en mol_{H₂} mol_V⁻¹

En la figura 3.12 A se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores **nVPPH** con diferentes contenidos de vanadio, en el que se ha incluido el difractograma de rayos X del soporte (Fig. 3.12 A, espectro a). No se observa ninguna fase cristalina para los catalizadores con bajos contenidos en vanadio (menores al 4% en peso). Sin embargo, al aumentar el contenido de vanadio aparecen nuevos picos de difracciones a 2θ= 15,3; 18,6;

20,3; 21,5; 23,6; 26,2; 30,2; 31,2; 34,3; 35,5; 44,5; 47,3; 49,0; 51,2; 53,5 y 57,3° (la intensidad de estos picos aumenta con el contenido de vanadio). Estos resultados indican la presencia de V₂O₅ [JCPDS: 41-1426] (con picos de difracción 2θ= 15,3; 20,3; 26,2; 31,2; 34,3; 47,3°), junto a la presencia de ZrP₂O₇ [JCPDS: 85-896] (con difracciones a 2θ= 18,6; 21,5; 24,1; 26,2 y 30,2°). Estos resultados sugieren que la formación de ambas fases se favorece al aumentar el contenido de vanadio.

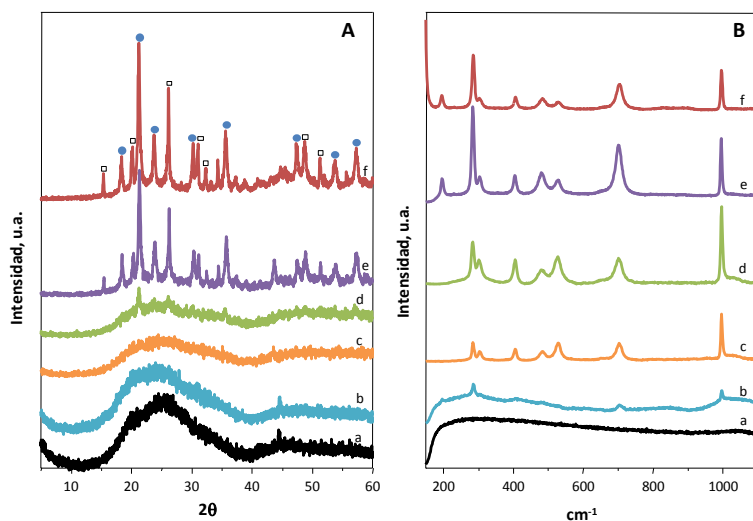


Figura 3.12: Difractogramas de rayos-X (A) y espectros Raman (B) para los catalizadores: 0VPPH (a), 2VPPH (b), 4VPPH (c), 8VPPH (d), 12VPPH (e), 16VPPH (f). Símbolos: V₂O₅ (□), ZrP₂O₇ (●).

Cabe destacar, que el fosfato de zirconio mesoporoso podría destruirse parcialmente durante la etapa de calcinación [96]. En ese sentido, estos resultados sugieren que esta destrucción parcial de la estructura mesoporosa (con la formación de ZrP₂O₇) podría estar favorecida al aumentar el contenido de vanadio.

La figura 3.12 B muestra los espectros Raman de los catalizadores **nVPPH** calcinadas en condiciones ambientales. El soporte no presenta ninguna banda activa en Raman (Fig. 3.13 B, espectro a). Sin embargo, al incorporar vanadio se observa la aparición de nuevas bandas, cuyas intensidades aumentan con el contenido de vanadio. Estas bandas aparecen a 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 y 159 cm⁻¹, lo que indica la

presencia de bandas características de los modos de vibración del V₂O₅ cristalino [76, 91]. Por otra parte, sólo en el catalizador 2VPPH se observa una banda ancha, poco intensa (Fig. 3.12 B, espectro b), a 850-900 cm⁻¹, lo que sugiere la presencia de especies de vanadio dispersas en el soporte [39-41].

El hecho de que las bandas Raman de cristales de V₂O₅ se observen en los catalizadores con contenidos de vanadio pequeños, mientras que la presencia de estos no se observen por XRD, sugiere la formación de cristales con tamaño de cristal pequeños en los catalizadores con contenidos en vanadio menores al 4%. La aparición de esta fase cristalina en los espectros Raman se debe a la mayor sensibilidad de la espectroscopía Raman [92].

En la figura 3.13 se muestran los espectros de reflectancia difusa de UV-visible para las muestras **nVPPH**. El espectro del catalizador con menor contenido en vanadio (2VPPH) muestra, mayoritariamente, una banda centrada a 265 nm, característica de especies tetraédricas aisladas de V⁵⁺ [54-56]. Sin embargo, para los catalizadores con contenidos de vanadio superiores al 4% en peso se observa una banda ancha intensa a 260-280 nm con un hombro a 377 nm, cuya intensidad aumenta con el contenido de vanadio.

La banda de absorción a 270-290 nm sugiere la presencia de especies tetraédricas aisladas de V⁵⁺ mientras que la aparición de las bandas a 245 y 370 nm indica la presencia de especies poliméricas de vanadio con coordinación octaédrica [39].

Por otro lado, se observa una tercera banda, centrada a 465 nm, para los catalizadores con contenidos en vanadio superiores al 8% en peso. Esta banda está asociada a la presencia de V₂O₅ [54-56, 81]. En ningún caso, se han observado bandas en la zona del espectro de 600-800 nm, lo que indica la ausencia de especies de vanadio en estado de oxidación +4 [81].

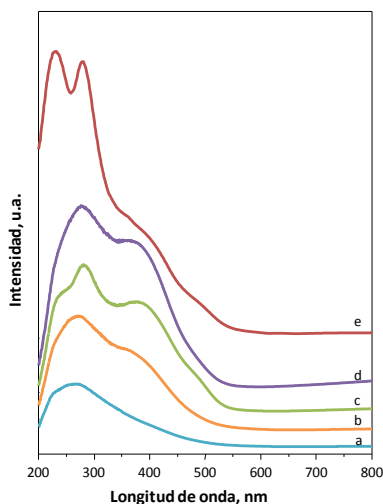


Figura 3.13: Espectros DR-UV-vis para los catalizadores: 2VPPH (a), 4VPPH (b), 8VPPH (c), 12VPPH (d), 16VPPH (e).

Una vez conocida la fase cristalina presente en este tipo de catalizadores se estudiaron las propiedades ácidas y redox de estos catalizadores. En la figura 3.14 A se muestran los espectros de absorción de piridina (py-FTIR) después de la evacuación a 150°C para los catalizadores **nVPPH**. La aparición de bandas a 1450, 1492 y 1622 cm⁻¹ están asociadas a la coordinación de la piridina con centros ácidos Lewis, mientras que la presencia de bandas a 1540 y 1638 cm⁻¹ están asociadas a la coordinación del ión piridonio con centros ácidos Brönsted [90, 97].

La intensidad de estas bandas disminuye cuando aumenta el contenido de vanadio. Esto sugiere que la dispersión de vanadio (y la destrucción parcial del soporte) favorecen la eliminación parcial de centros ácidos (presentes en el fosfato de zirconio mesoporoso). Por otro lado, es evidente la relativamente baja fortaleza ácida de estos centros ácidos ya que estas bandas desaparecen parcialmente en la desorción a 250°C (espectros no mostrados), sugiriendo que solo una parte de la piridina es retenida en los centros ácido Lewis.

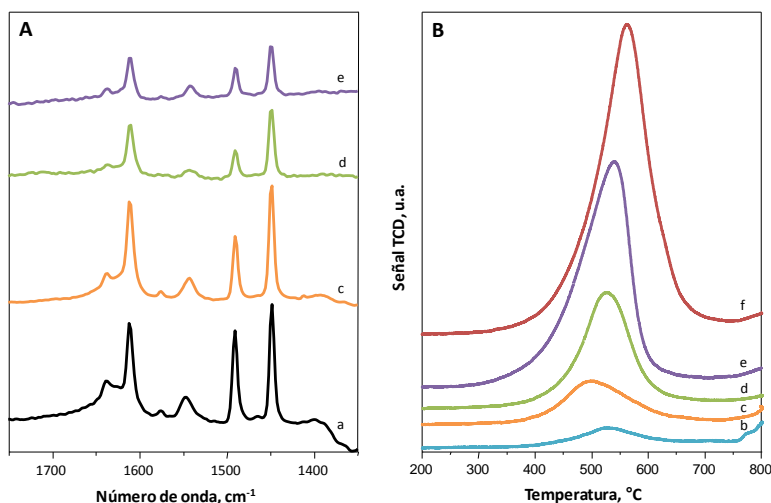


Figura 3.14: Espectros de absorción de piridina FTIR, después de ser evacuados a 150°C (A), y perfiles de H_2 -TPR (B) para los catalizadores: 0VPPH (a), 2VPPH (b), 4VPPH (c), 8VPPH (d), 12VPPH (e), 16VPPH (f).

Una vez estudiadas las propiedades ácidas de este tipo de catalizadores se estudiaron las propiedades redox. Para ello se empleó la reducción a temperatura programada de H_2 (H_2 -TPR). Los perfiles de H_2 -TPR desde temperatura ambiente hasta 800°C se muestran en la figura 3.14 B.

El estudio por TPR de los catalizadores muestra un pico ancho, el cual está asociado a la reducción de V^{5+} . El catalizador con bajo contenido en vanadio (2% en peso) presenta un máximo de reducción a 523°C mientras que para el resto de catalizadores el máximo se va desplazando hasta 561°C. Excepto en el caso de la muestra de bajo contenido en peso de vanadio, el pico de reducción puede estar asociado a la presencia de cristales de V_2O_5 con pequeño tamaño de cristal [95]. Por otro lado, y a partir del consumo de hidrógeno observado durante la TPR (Tabla 3.5), se ha calculado el estado de oxidación final para cada catalizador después de TPR. Así, para el catalizador con un contenido en vanadio del 2% el estado de oxidación final es +4 (0,59 $\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{V}}$), mientras que para el resto de catalizadores el estado de oxidación final es, aproximadamente, +3 (≈ 1 $\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{V}}$).

Por otro lado, la composición superficial de los catalizadores se ha estudiado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la tabla 3.6 se muestran los resultados de XPS más significativos para los catalizadores VPPH. El contenido de vanadio superficial para el catalizador con un contenido del 8% es ligeramente superior al observado para el catalizador 4VPPH, mientras que en el caso del catalizador 12VPPH se observa un contenido en vanadio superficial tres veces superior del que se observa para la muestra 4VPPH. Esto significa que podrían existir dos mecanismos de incorporación de vanadio.

Tabla 3.6: Resultados XPS de los catalizadores *nVPPH*

Muestra	Composición en superficie	Energías de ligadura (eV)				
		O/Si/P/Zr/V relación atómica	O 1s	Si 2p	P 2p	Zr 3d _{5/2}
0VPPH	71,9/17,5/6,7/3,5/0,0	533,2	102,8	133,5	183,1	-
4VPPH	71,9/17,3/6,2/3,3/0,94	532,1	102,8	133,6	183,1	518,0 (65%)
						516,5 (35%)
8VPPH	70,5/17,3/6,6/3,4/2,0	531,9	102,8	133,5	182,9	517,8 (75%)
						516,5 (25%)
12VPPH	71,4/16,5/5,8/3,1	532,0	102,8	133,4	183,1	517,8 (93%)
						516,5 (7%)

Cuando la concentración de vanadio es pequeña (y el área superficial grande), la mayoría de las especies de vanadio se localizan en el interior de los poros del soporte, y sólo una parte se localiza en la superficie externa del catalizador (probablemente por intercambio). Para el catalizador con contenidos medios de vanadio (8VPPH), la mayoría de especies vanadio siguen incorporándose en el interior de los poros del soporte, por lo que su concentración en superficie no se modifica demasiado. Sin embargo, para mayores

contenidos de vanadio (y menores áreas superficiales), se forma mayoritariamente V_2O_5 , formando casi exclusivamente en la superficie externa del catalizador.

Los valores de energías de ligadura de los elementos que constituyen el soporte no se modifican con la incorporación de vanadio (Tabla 3.6). Sin embargo, si se observan variaciones para el vanadio. Así, para el catalizador 4VPPH, la banda asociada a $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ puede descomponerse en dos contribuciones a 518,0 y 516,5 eV, las cuales sugieren la presencia de V^{5+} y V^{4+} [98], respectivamente, y donde la proporción de V^{4+} es relativamente alta (35%). Para los catalizadores con mayores contenidos de vanadio, la proporción de $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ disminuye drásticamente, siendo la concentración de V^{4+} en superficie del 7% para la muestra 12VPPH. La mayor proporción de V^{4+} en la superficie de la muestra 4VPPH podría deberse a una mayor fotorreducción de las especies de vanadio dispersas (estos efectos son moderados con altos contenidos de vanadio). Sin embargo, no se puede descartar que parte del vanadio se haya incorporado sobre la superficie del soporte, y que el soporte ácido estabilice en mayor medida las especies V^{4+} .

3.2.2.2 Actividad catalítica para la oxidación parcial de H_2S

El sistema de reacción empleado para llevar a cabo los experimentos catalíticos de oxidación parcial de H_2S a azufre elemental sobre catalizadores de vanadio soportados se ha descrito anteriormente (apartado 2.4.1). La actividad catalítica de los catalizadores se ha evaluado a presión atmosférica, en el intervalo de temperaturas de 140-260°C. Empleando una alimentación, $\text{H}_2\text{S}/\text{aire}/\text{He}$ con una relación molar 1,2/5/93,8, respectivamente, y un tiempo de contacto, W/F de 32,5 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$.

a) Catalizadores de vanadio soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la figura 3.15 se muestra la variación de la conversión de H_2S (Fig. 3.15 A) y la selectividad a SO_2 (Fig. 3.15 B) con el tiempo de reacción durante la oxidación de H_2S sobre catalizadores de vanadio soportados sobre γ -alúmina a 200°C.

En estos resultados se observa claramente que el contenido de vanadio incorporado tiene una gran influencia en el comportamiento catalítico para la oxidación

de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Al aumentar el contenido de vanadio aumenta la conversión de H_2S alcanzando valores cercanos al 100% al inicio de la reacción. Por otro lado, en todos los casos se puede observar una cierta desactivación inicial, pero esta depende del contenido de vanadio: para catalizadores con bajo contenido en vanadio (2, 4% en peso de vanadio) la desactivación es mucho más acusada que para los catalizadores con alto contenido en vanadio (8, 12% en peso de vanadio), los cuales presentan bastante estabilidad. Como se ha descrito anteriormente (apartado 3.2.2.1), las especies de vanadio predominantes en los catalizadores con altos contenidos de vanadio son especies que presentan coordinación octaédrica o forman cristales pequeños de V_2O_5 , mientras que a bajos contenidos de vanadio las especies predominantes son especies aisladas de vanadio con coordinación tetraédrica. Por tanto, los cristales de V_2O_5 podrían ser la parte activa en la oxidación de H_2S .

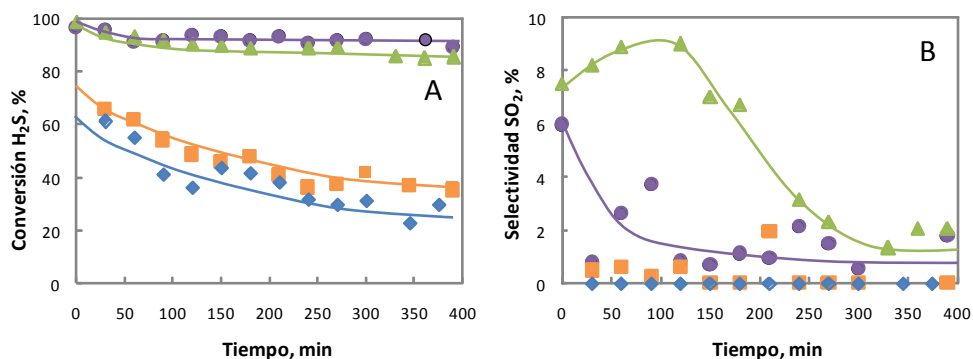


Figura 3.15: Variación de la conversión de H_2S (A) y la selectividad de SO_2 (B) con el tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores: 2VAI (◆), 4VAI (■), 8VAI (▲), 12VAI (●).

Prácticamente en todos los casos, los productos principales de la oxidación de H_2S son el azufre y H_2O , mientras que el SO_2 sólo se observa, como producto minoritario, en los catalizadores con altos contenidos en vanadio y/o cuando la conversión de H_2S es superior al 90%. Por otro lado, la mayor concentración de SO_2 (9%) se observa durante los primeros minutos de reacción. Pero, la selectividad a SO_2 disminuye con el tiempo de reacción alcanzando valores de 3% en los últimos minutos de reacción estudiados.

Para poder conocer los cambios en la actividad catalítica de los catalizadores con altos contenidos en vanadio, se realizó un experimento similar a menor temperatura de reacción (180°C). En la figura 3.16 se muestra la variación de la conversión de H_2S en función del tiempo de reacción para los catalizadores de vanadio soportados sobre γ -alúmina a 180°C . Se observa que la desactivación para los catalizadores 4VAI y 8VAI es mucho mayor que la obtenida en los experimentos a 200°C . Sin embargo, no existe una desactivación apreciable para el catalizador 12VAI. Por otro lado, azufre y H_2O son los productos mayoritarios de reacción, mientras que el SO_2 sólo se observa, como trazas ($< 2\%$), en los primeros minutos de la reacción.

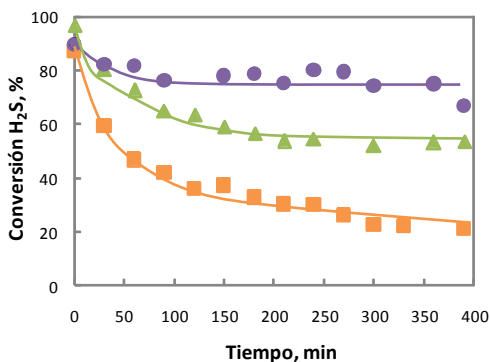


Figura 3.16: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 180°C para los catalizadores: 4VAI (■), 8VAI (▲), 12VAI (●).

Dado que el V_2O_5 es la fase cristalina presente para los catalizadores con un contenido de vanadio del 4 al 12% en peso, las diferencias encontradas en la actividad de estos catalizadores podría deberse a diferencias en los tamaños de cristal del V_2O_5 (lo que provoca diferencias en la reducibilidad de estos materiales, Tabla 3.4). En la figura 3.17 se muestra comparativamente la actividad de los catalizadores de $n\text{VAI}$ a 200°C (y un tiempo de reacción de 2 horas) y la temperatura de máximo consumo de hidrógeno observada en los experimentos de H_2 -TPR.

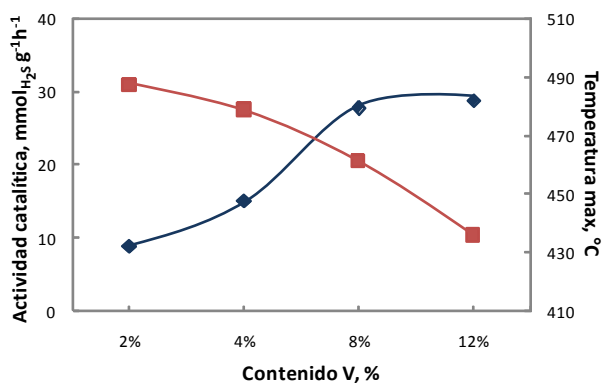


Figura 3.17: Actividad catalítica observada durante la oxidación de H_2S sobre catalizadores *n*VAI (tiempo de reacción 2h) (◆) y temperatura de máximo consumo de hidrógeno en el H_2 -TPR (■).

A partir de estos resultados se puede concluir que, en efecto, existe un claro paralelismo entre la actividad catalítica y la reducibilidad de los centros de vanadio, y que ambos aumentan con el contenido en vanadio. Sin embargo, la actividad catalítica aumenta hasta alcanzar un máximo, a partir del cual la actividad prácticamente no varía con un aumento el contenido de vanadio. Este fenómeno puede deberse a la existencia de dos especies distintas de vanadio para el catalizador 12VAI. Como se ha descrito anteriormente (sección 3.2.2.1), el catalizador 12VAI muestra dos máximos de reducción, por lo que la actividad catalítica debe estar relacionada con las especies de vanadio que se reducen con mayor facilidad (y que deben ser similares a las observadas en el catalizador 8VAI). Mientras que aquellas con menor reducibilidad podrían deberse a especies formando cristales de V_2O_5 con mayor tamaño de cristal o a especies de vanadio incorporadas en el soporte, y, por tanto, no intervendrían en la reacción de oxidación parcial.

b) Catalizadores de vanadio soportados sobre PPH

En la figura 3.18 se muestra la variación de la conversión de H_2S (Fig. 3.18 A) y la selectividad a SO_2 (Fig. 3.18 B) con el tiempo de reacción durante la oxidación de H_2S sobre catalizadores de vanadio soportados sobre fosfato de zirconio mesoporoso a 200°C.

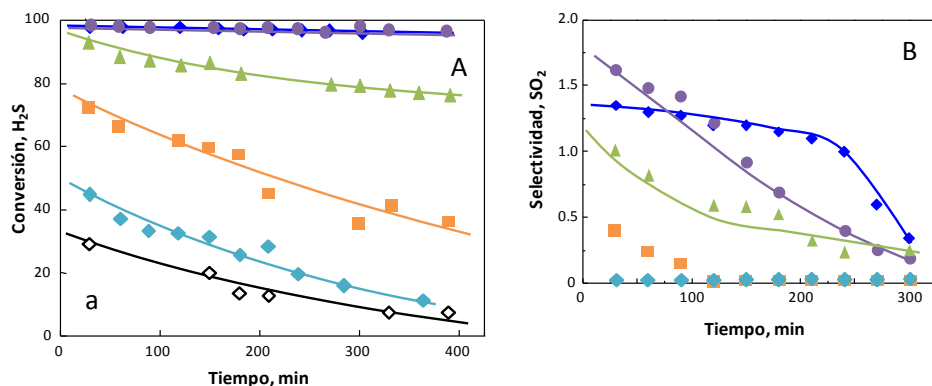


Figura 3.18: Variación de la conversión de H_2S (A) y la selectividad de SO_2 (B) con el tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores: 0VPPH (\diamond), 2VPPH (\blacklozenge), 4VPPH (\blacksquare), 8VPPH (\blacktriangle), 12VPPH (\bullet), 16VPPH (\blacklozenge).

En todos los casos los productos principales fueron el azufre y el H_2O , mientras el SO_2 se observó como producto minoritario (selectividades menores del 2%) en los primeros minutos de reacción (Fig. 3.18). Por otro lado, se observa cómo la conversión de H_2S aumenta con el contenido de vanadio. Destacar que, para los catalizadores con bajos contenidos en vanadio, se observa una desactivación en las primeras horas de reacción. Sin embargo, dicha desactivación no se observa (o es muy pequeña) en el caso de los catalizadores con un contenido en vanadio superior al 12%. De este modo, la conversión inicial de H_2S para las muestras 12VPPH y 16VPPH es de un 98%, la cual se mantiene después de 6h de reacción.

3.2.2.3 Caracterización de los catalizadores después de ser usados en reacción

Para estudiar si existían cambios en los catalizadores durante la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno, que pudieran provocar la desactivación que se observa en algunos catalizadores, se realizaron estudios de caracterización los catalizadores después de ser empleados en la reacción oxidación.

a) Catalizadores de vanadio soportados sobre γ -Al₂O₃

En la figura 3.19 se muestran los espectros Raman (a temperatura ambiente) de los materiales **nVAL** después de reacción (Fig. 3.19 A). Cabe destacar el drástico cambio que existe entre estos espectros y los obtenidos para los mismos catalizadores antes de ser empleados en reacción (Fig. 3.10 B). Así, en el caso de los catalizadores usados en reacción (Fig. 3.19 A), se observa la aparición de bandas a 920, 900 (con un hombro a 886 cm⁻¹) y 720 cm⁻¹, mientras que las bandas características de la presencia de cristales de V₂O₅ disminuyen drásticamente su intensidad o desaparecen. Como se ha dicho anteriormente, estas bandas son características del V₄O₉ [83]. Por tanto, el V₄O₉ podía formarse en nuestros catalizadores durante la oxidación de H₂S, probablemente debido a una baja reoxidación del catalizador en las condiciones empleadas para la oxidación. En efecto, es conocido que a temperaturas inferiores a 400°C la velocidad de reoxidación en catalizadores de oxidación parcial es generalmente más lenta que la velocidad de reducción (o de reacción) [99].

Por otro lado, en los catalizadores con contenidos de vanadio bajos (2 ó 4% en peso) se observan bandas a 218 y 472 cm⁻¹. Sin embargo, estas bandas no se observan para los catalizadores con contenidos de vanadio altos. La banda a 218 cm⁻¹ (con una banda de baja intensidad a 150 cm⁻¹) se puede asignar al modo de vibración de tensión del S-S-S, mientras que la banda a 472 cm⁻¹ se puede asignar al modo de vibración de flexión de especies poliméricas de azufre adsorbidas en multicapas [82].

Estos resultados sugieren que el depósito de azufre en la superficie del catalizador esta favorecido en los catalizadores con contenidos de vanadio bajos. O, en otras palabras, el depósito de azufre esta favorecida en los catalizadores que presentan sitios ácidos en la superficie del soporte (libre de vanadio) pero no en los catalizadores que presentan cristales de V₂O₅ y bajas áreas superficiales.

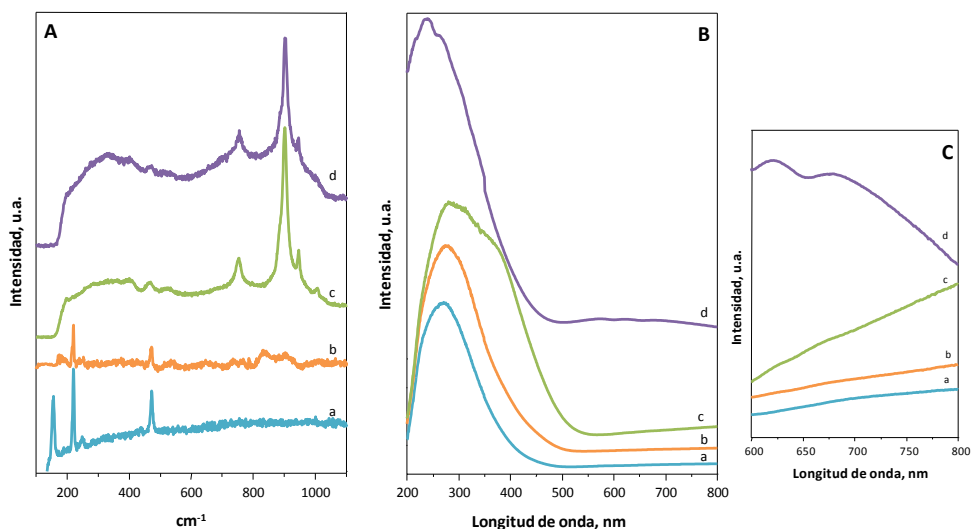


Figura 3.19: Espectros Raman (A), DR-UV-vis (B) y ampliación de la zona del espectro DR-UV-vis comprendida entre 600-800 nm (C) para los catalizadores 2VAI (a), 4VAI (b), 8VAI (c), 12VAI (d) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S .

Para confirmar la posible reducción de las especies de vanadio en el catalizador, éstos se caracterizaron mediante DR-UV-vis. En la figura 3.19 B se observan los espectros DR-UV-vis para los catalizadores **nVAI** usados en reacción. En todos los casos, se observa la ausencia de la banda a 465 nm, asociada a la presencia de cristales de V_2O_5 y presente en los catalizadores frescos. En cambio, como se puede observar en los espectros DR-UV-vis ampliados (figura 3.19 C) se observa la aparición de nuevas bandas en la zona del espectro comprendida entre 600-800 nm. Estas bandas están asociadas a transiciones d-d de las especies de V^{4+} [54-56]. Por lo que podemos concluir que al menos parte de las especies de vanadio presentes inicialmente en los catalizadores **nVAI** en estado de oxidación de +5, se reducen parcialmente durante la reacción, dando lugar a la formación de especies vanadio con estado de oxidación +4.

b) Catalizadores de vanadio soportados sobre PPH

Como en el caso de los catalizadores soportados sobre alúmina, los catalizadores **nVPPH** también se han caracterizado después de haber realizado el test catalítico. En la

figura 3.20 A se muestran los difractogramas de las muestras **nVPPH** después de ser empleadas en reacción.

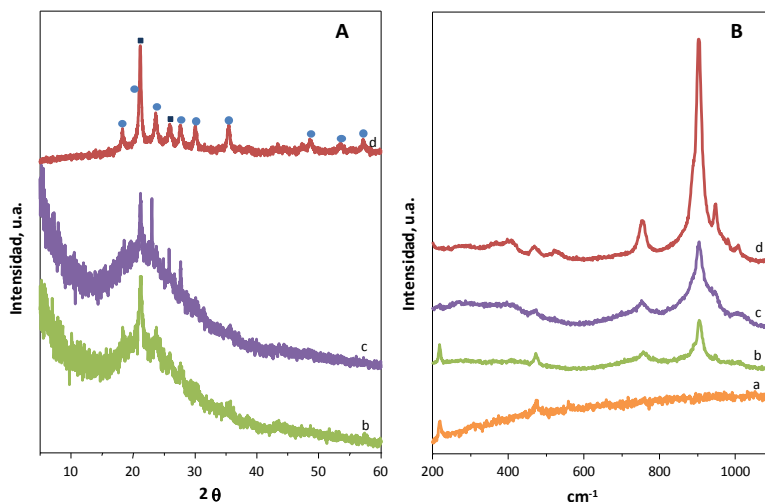


Figura 3.20: Difractogramas de rayos-X (A) y espectros Raman (B) para los catalizadores 4VPPH (a), 8VPPH (b), 12VPPH (c), 16VPPH (d) después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S. Símbolos: V₄O₉ (■), ZrP₂O₇ (●).

En todos los casos se observa la aparición de picos de difracción a $2\theta = 21,5$ y $23,8^\circ$, los cuales son característicos de cristales de ZrP₂O₇. Además, se observan nuevas reflexiones, con menor intensidad, a $2\theta = 18,3$; $27,6$; $35,8$ y $43,6^\circ$ los cuales están descritos para V₄O₉ [JCPDS: 23-720]. Por otra parte no se observan las reflexiones características de del V₂O₅.

Los espectros Raman de los catalizadores usados (Fig. 3.20 B) confirman también los resultados de DRX. Así, los espectros de los catalizadores usados muestran bandas a 920, 900 (con un hombro a 886 cm^{-1}) y 720 cm^{-1} características del V₄O₉ [83], mientras que las bandas asociadas a cristales de V₂O₅ disminuyen drásticamente su intensidad o desaparecen.

Por otro lado, se observan bandas a 218 y 472 cm^{-1} para las muestras con contenido en vanadio bajo (4, 8% en peso), asignadas a los modos de vibración de tensión

del S-S y de vibración de flexión de especies poliméricas de azufre adsorbidas en multicapas [82], sugiriendo que la formación de azufre en la superficie del catalizador está sólo favorecida en los catalizadores donde hay sitios ácidos (en la superficie del soporte libre de vanadio) pero no en los catalizadores que presentan cristales de V_2O_5 y áreas superficiales bajas.

Respecto al estado de oxidación del vanadio en los catalizadores usados (figura 3.21), los espectros de Reflectancia difusa de UV-visible confirman la presencia de bandas asociadas a transiciones d-d de las especies de V^{4+} (600-800 nm), por lo que se puede concluir que parte de los átomos de vanadio presentes inicialmente en los catalizadores VPPH en estado de oxidación de +5, cambian su estado de oxidación a +4.

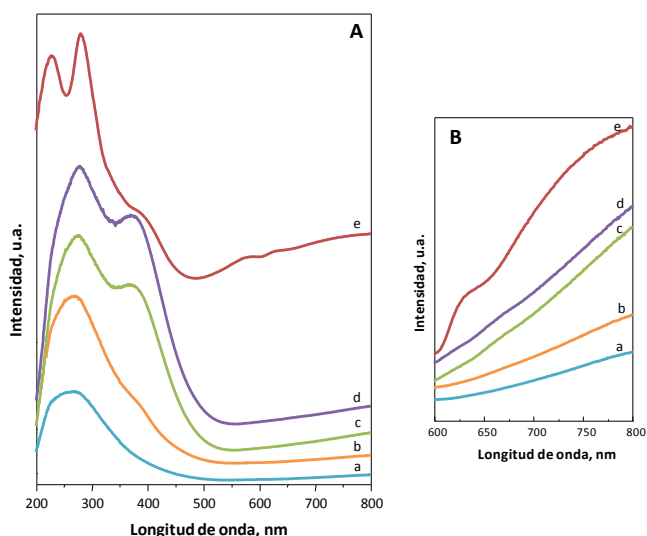


Figura 3.21: Espectros DR-UV-vis para los catalizadores 2VPPH(a), 4VPPH (b), 8VPPH (c), 12VPPH (d), 16VPPH (e) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S (A) y ampliación de la zona del espectro comprendida entre 600-800 nm (B).

Por último, la presencia de S en la superficie del catalizador, así como el estado de oxidación del vanadio en la superficie del catalizador se han confirmado mediante el estudio por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los catalizadores usados. En el caso de la energía de ligadura de la señal S_{2p} (Fig. 3.22), se observa la contribución de

dos bandas, con valores a 163,2-163,6 eV (asignado al azufre elemental [17, 100]) y a 168,3-168,9 eV (asignado a especies sulfato [100]).

Además, en el rango de catalizadores estudiados, el porcentaje de azufre elemental es siempre superior al de sulfatos (Tabla 3.7). Por otro lado, el hecho de que se observe la presencia de sulfatos por XPS y no por Raman sugiere que la cantidad de estos debe ser muy pequeña y debe estar localizada sólo en la superficie del catalizador.

Por otro lado, la señal de V_{2p} se puede descomponer en dos contribuciones a 517,5 eV y 516,3 eV, que pueden asignarse a V⁵⁺ y V⁴⁺, respectivamente [98], tal y como se observaba en el caso de los catalizadores frescos. Sin embargo, el contenido de V⁴⁺ en los catalizadores usados es siempre el mismo, independientemente del contenido en vanadio, esto está de acuerdo con resultados previos [101, 102].

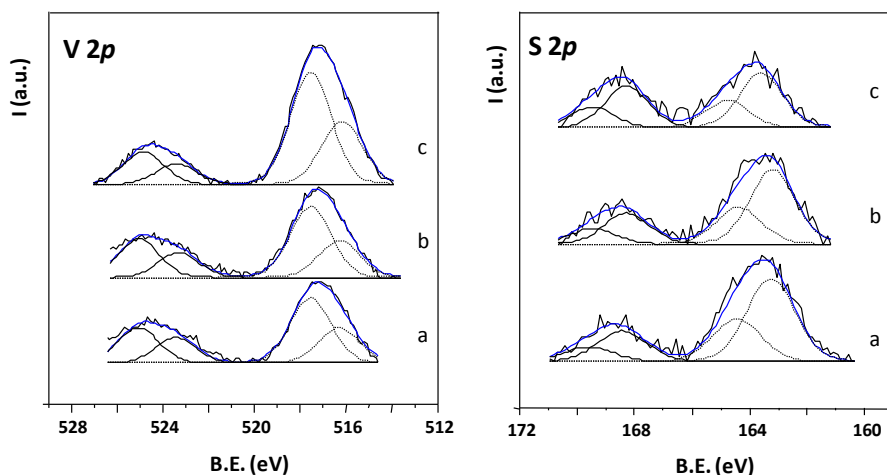


Figura 3.22: Espectro XPS de la señal V_{2p} y S_{2p} para los catalizadores 4VPPH (a), 8VPPH (b) y 12VPPH (c) después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S.

La presencia de V₄O₉ en la superficie del catalizador, debería mostrar una relación teórica V⁴⁺/V⁵⁺ igual 1. Sin embargo, los resultados de la tabla 3.7 sugieren que la relación V⁴⁺/V⁵⁺ es de 34/66, es decir menor de 1. Esto puede deberse a una reoxidación parcial de la superficie, como consecuencia de que el estudio por XPS se realizaba algunos días después del test catalítico, y que la muestra se encontraba en contacto con el aire.

Tabla 3.7: Resultados XPS de los catalizadores *nVPPH* después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S

Muestra	Composición de la superficie	Energías de ligadura (eV)						
		O/Si/P/Zr/V/S relación atómica	O 1S	Si 2p	P 2p	Zr 3d _{5/2}	V 2p _{3/2}	S2p _{3/2}
4VPPH	68,1/17,3/7,3/3,9/1,1/1,1		532,1	102,8	133,6	183,1	517,5 (64%)	163,2 (72%)
							516,3 (36%)	168,4 (26%)
8VPPH	68,4/17,1/7,5/3,9/2,0/1,1		531,9	102,8	133,5	182,9	517,5 (66%)	163,2 (70%)
							516,3 (34%)	168,3 (30%)
12VPPH	68,5/16,8/6,9/3,7/3,4/0,7		532,0	102,8	133,4	183,1	517,5 (64%)	163,6 (66%)
							516,3 (36%)	168,3 (34%)

3.2.3 Influencia de las condiciones de reacción

Como se ha mencionado en la introducción, existen algunos procesos industriales como es el proceso SuperClaus que necesitan un exceso de oxígeno para evitar la desactivación del catalizador. Sin embargo, en algunos casos se señala que los catalizadores que contienen vanadio son activos para la oxidación parcial de H₂S a azufre con cantidades estequiométricas de reactivos o con un exceso de oxígeno [14]. De acuerdo con estos autores, para un catalizador basado en óxido de vanadio, la máxima conversión se encuentra para una relación O₂/H₂S de 1, en cambio la selectividad a azufre disminuye al ir aumentando la cantidad de oxígeno. Es por esto que, se ha estudiado la influencia del contenido de oxígeno en la mezcla de reacción.

En la figura 3.23 se muestra la variación de la conversión de H₂S (Fig. 3.23 A) y la selectividad a SO₂ (Fig. 3.23 B) con la temperatura de reacción durante la oxidación de H₂S sobre el catalizador 4VAI, para diferentes relaciones de O₂/H₂S (1 y 5) después de ser estabilizado el catalizador. Como se describió en el apartado 2.4.2.2, el pre-tratamiento se realizó a 250°C con H₂S diluido (1% de H₂S en helio) y un caudal total de 125 ml min⁻¹ durante 4 h.

Estos resultados muestran una disminución de la conversión de H_2S y un aumento en la selectividad al producto no deseado, es decir, a la formación de SO_2 al aumentar la cantidad de oxígeno introducida en la mezcla de reacción. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos anteriormente por Shin y col. [14], en los que la selectividad a azufre disminuye al aumentar la cantidad de oxígeno en la línea de alimentación.

Por otra parte, la máxima conversión de H_2S se alcanza cuando hay un cierto exceso de oxígeno, es decir cuando se trabaja con una relación $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 1 (la estequiometría de la reacción de oxidación parcial es $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5$), pero si la cantidad de oxígeno es mayor la conversión disminuye.

Por otro lado, al aumentar la temperatura de reacción la selectividad a SO_2 aumenta, mientras que no se observan cambios importantes en la conversión. Por tanto, según estos resultados las mejores condiciones de trabajo son: temperaturas moderadas, no superando los 200°C y una relación $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 1.

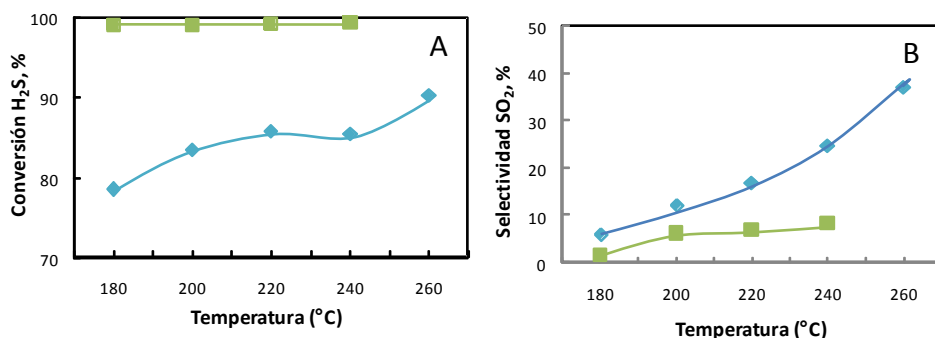


Figura 3.23: Variación de la conversión de H_2S (A) y la selectividad de SO_2 (B) con la temperatura de reacción para el catalizador 4VAI en función de la relación $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$, 5 (◆), 1 (■).

Con el fin de estudiar de forma comparativa el comportamiento catalítico de los catalizadores estabilizados, una segunda serie de experimentos se realizaron después de realizar un pre-tratamiento de estos catalizadores. Como se describió en el apartado 2.4.2.2, el pre-tratamiento se realizó a 250°C con H_2S diluido (1% de H_2S en helio) y un caudal total de 125 ml min^{-1} durante 4 h. En la Figura 3.24 se muestran los resultados

obtenidos para los catalizadores con un contenido en vanadio del 4 al 16% en peso soportado sobre PPH para un rango de temperaturas de 180 a 260°C.

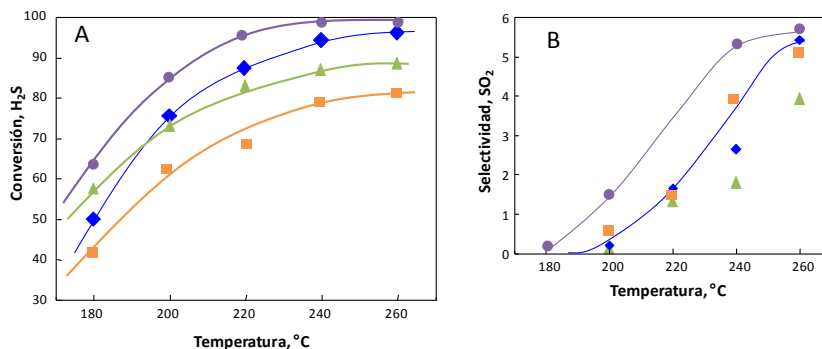


Figura 3.24: Variación de la conversión de H_2S (A) y la selectividad de SO_2 (B) con la temperatura de reacción para los catalizadores 4VPPH (■), 8VPPH (▲), 12VPPH (●), 16VPPH (◆).

La conversión de sulfuro de hidrógeno incrementa con la temperatura de reacción y no se observa desactivación de estos catalizadores después de estos experimentos. Esta tendencia es similar a la observada en estudios previos con catalizadores de vanadio soportados [13, 32, 101-111]. Por otro lado, la actividad del catalizador incrementa inicialmente con el contenido de vanadio presentando un máximo para el catalizador 12VPPH. Estos resultados sugieren que los sitios de vanadio son activos y selectivos para la oxidación de sulfuro de hidrógeno en ambos catalizadores, tanto frescos como pre-tratados. Sin embargo, la formación de SO_2 se favorece cuando la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas (Fig. 3.24 B).

Los gases residuales del proceso Claus además de poseer sulfuro de hidrógeno en la corriente, presentan otros compuestos como es vapor de agua y amoníaco. La influencia de estos compuestos en los gases alimentados en la oxidación selectiva de H_2S a azufre elemental ha sido estudiada por diferentes autores [14, 15, 109, 112, 113]. En todos los casos se observa una disminución de la conversión y de la selectividad a azufre al adicionar vapor de agua a la corriente de alimentación. En el presente trabajo de investigación se ha estudiado el efecto de la adición de H_2O en la corriente de

alimentación para los catalizadores de vanadio soportados sobre fosfato de zirconio mesoporoso. En la figura 3.25 se muestra la conversión de H_2S en función del tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores 4VPPH y 12VPPH, en presencia (símbolos vacíos) y en ausencia de vapor de agua a la corriente de alimentación (símbolos llenos). En ambos casos se observa una tendencia similar, la conversión disminuye al incorporar vapor de agua en la corriente de alimentación. Cabe destacar que la desactivación es similar a la que se obtiene sin vapor de agua, por tanto no parece que el agua envenene al catalizador. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores con catalizadores de vanadio soportados sobre sílice [14].

En todos los casos los productos principales fueron el azufre y el H_2O , mientras el SO_2 se observó como minoritario (selectividades menores del 2%) en los primeros minutos de reacción. Destacar que, no se observan grandes diferencias en la selectividad al adicionar vapor de agua a la corriente de alimentación.

Por tanto, el principal efecto observado al adicionar H_2O es una disminución en la conversión de H_2S . No se observan cambios en la selectividad y la desactivación es similar en ambos casos.

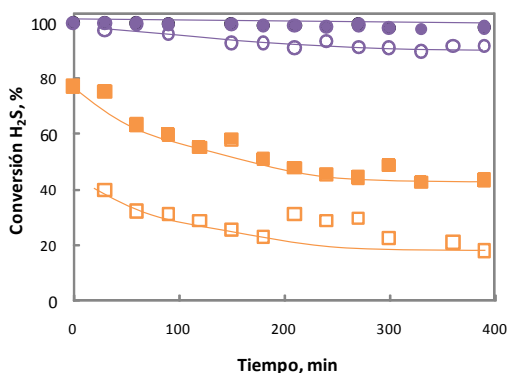


Figura 3.25: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 200°C con vapor de H_2O (símbolos vacíos) y sin vapor de H_2O (símbolos llenos) en la corriente de alimentación para los catalizadores, 4VPPH (■) y 12VPPH (●). Condiciones de reacción: $\text{H}_2\text{S}/\text{aire}/\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ con una relación molar 1,2/5/88,8/5.

3.2.4 Discusión

La caracterización de los catalizadores frescos sugiere que la formación de V_2O_5 depende de las características del catalizador (soporte y/o contenido de vanadio). Así, en el caso de los materiales soportados sobre SiO_2 , la formación de cristales de V_2O_5 se ha observado en catalizadores con contenidos de vanadio superiores al 0,5%, mientras que, el caso de los catalizadores soportados sobre PPH y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, éste se ha observado en catalizadores con contenidos de vanadio del 8%. Sin embargo, en los catalizadores con contenidos de vanadio inferiores, se observa la presencia de especies de V^{+5} aisladas tanto en los materiales soportados sobre PPH ó sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En el caso de los catalizadores soportados sobre TiO_2 y ZrO_2 se observa, mayoritariamente, la presencia de especies poliméricas V^{5+} para contenidos de vanadio del 4%. Sin embargo, además de estas especies poliméricas, también se observan cristales de V_2O_5 para contenidos de vanadio superiores (8% en peso). Por tanto, en todos los casos, la formación de cristales de V_2O_5 depende del contenido de vanadio y el soporte.

Respecto a las propiedades catalíticas de estos materiales, podemos concluir que, en las condiciones de reacción estudiadas (especialmente a 200°C y empleando mezclas de reacción con relaciones molares $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}=1$), los diferentes catalizadores estudiados son activos y selectivos, aunque la actividad depende del contenido de vanadio y del soporte. Por consiguiente, tanto las especies de vanadio aisladas, poliméricas o los cristales V_2O_5 son activos y selectivos a la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Sin embargo, en la mayoría de los casos se observa una desactivación, más o menos acusada, dependiendo de las características del catalizador (soporte y/o contenido de vanadio), aunque la estabilidad del catalizador mejora, de manera clara, con el contenido de vanadio (en especial en aquellos catalizadores en los que se observa con la presencia de cristales de V_2O_5).

Por otra parte, los catalizadores soportados con altos contenidos de vanadio (y presentando V_2O_5) son más activos que el óxido de vanadio puro. Sin embargo, los catalizadores soportados presentan cristales de V_2O_5 con tamaños de cristal inferior al alcanzado en V_2O_5 puro. Esto puede explicar la mayor actividad catalítica de catalizadores

soportados (Fig. 3.5) y la mayor reducibilidad (Fig. 3.4) de las especies vanadio en los catalizadores soportados frente a lo observado en el óxido de vanadio puro.

De entre los diferentes sistemas catalíticos estudiados, los materiales soportados sobre alúmina y fosfato de circonio mesoporoso fueron los que presentaron mayor actividad catalítica, por lo que se hizo un estudio más exhaustivo de estos materiales. En las condiciones de reacción empleadas, los catalizadores son activos y muy selectivos para la oxidación parcial de H₂S a azufre (con selectividades a azufre > 95%). Pero además, estos catalizadores muestran una estabilidad alta, en especial aquellos con contenidos de vanadio superiores al 8%.

Por otro lado, los resultados por Reflectancia difusa de los catalizadores después de ser usados en reacción muestran una reducción parcial de las especies de vanadio. Sin embargo, los resultados de espectroscopía Raman y/o DRX de los catalizadores de las series **nVPPH** y **nVAI**, muestran claramente la presencia de cristales V₄O₉ después de reacción en los catalizadores con contenidos de vanadio superiores al 8%. Esto sugiere una reducción parcial de los cristales de V₂O₅ durante la reacción.

En ese sentido, cuando se compara la relación V^{+4}/V^{+5} para catalizadores **nVPPH** con diferentes contenidos de vanadio, determinada por XPS (Tabla 3.7), se observa, en todos los casos, una relación constante, en torno al 36% de V⁴⁺. Esto se puede explicar con el hecho de que todos los catalizadores que presentan cristales de V₂O₅ al ser empleados en reacción se reducen parcialmente, presentando cristales de V₄O₉.

En el caso de los catalizadores con contenidos de vanadio alto, se observa una desactivación del catalizador muy baja. Dado que estos catalizadores muestran mayoritariamente la presencia del V₄O₉, se podría concluir que éste óxido parcialmente reducido podría ser activo, selectivo y estable en las condiciones de reacción empleadas. Está claro que la formación de esta fase cristalina, parcialmente reducida, sería una consecuencia de una baja capacidad de reoxidación del catalizador cuando se trabaja a temperaturas relativamente bajas (200°C), lo que favorecería la reducción parcial del V₂O₅. Sin embargo, está claro que la naturaleza de las posibles fases cristalinas de vanadio en estos materiales, podría cambiar dependiendo de las condiciones de reacción. Por lo

tanto, las propiedades redox de estos sistemas catalíticos van a jugar un papel importante tanto en el comportamiento catalítico como en la estabilidad del catalizador.

Por último, debemos destacar que, en algunos catalizadores usados se ha observado (tanto por Raman como por XPS) la presencia de cristales de azufre depositados en la superficie del catalizador. Esto puede suponer una cierta disminución de centros accesibles, pero aparentemente no parece que sea la causa de la desactivación de los catalizadores. Cabe destacar que la cantidad de azufre depositada en el catalizador disminuye a medida que aumenta el contenido de vanadio (y disminuye el área superficial del catalizador). Esto puede implicar que el azufre se deposita en la superficie del soporte (libre de vanadio), y estaría ligado a la presencia de centros ácidos en el soporte.

En este sentido, es interesante recordar algunos resultados previos publicados por otros autores. Así, Dobrynkin y col. [114], estudiando catalizadores $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observaron diferencias importantes en la adsorción del H_2S dependiendo del contenido de V_2O_5 en el catalizador. De acuerdo con estos autores, los catalizadores con contenidos de vanadio bajos se caracterizan por dos tipos de adsorción de H_2S : i) la adsorción física y ii) la adsorción disociativa. La adsorción física del H_2S ocurriría en sitios de la superficie del soporte. Pero, la adsorción disociativa, en la que el H_2S intercambia un oxígeno con los sitios activos de la superficie del catalizador, tendría lugar entre especies de vanadio con enlaces $\text{V}=\text{O}$ y el átomo de azufre de la molécula de H_2S . Por otra parte, estos autores han observado que una parte de la adsorción disociativa del H_2S también ocurre sobre la superficie del soporte (γ -alúmina, libre de vanadio) formándose Al_2S_3 , y facilitando la formación de depósitos de azufre en la superficie del soporte. Por tanto, los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos con carácter ácido, con contenidos de vanadio altos (en los que se favorezca la presencia de cristales V_2O_5 pero también con poca superficie del soporte libre de vanadio) serían los materiales más interesantes para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno.

3.3 ESTUDIO DE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO PARCIALMENTE REDUCIDOS Y/O PROMOVIDOS CON METALES ALCALINOS

De los resultados anteriores se ha concluido que la fase V_2O_5 sería el precursor de la fase activa, probablemente V_4O_9 . Esta fase parece relativamente estable cuando se trabaja a temperaturas de reacción de 200°C . Por lo tanto, un primer grupo de experimentos estará dirigido al estudio de las propiedades catalíticas de esta fase cristalina. Para ello se ha llevado a cabo diferentes métodos de síntesis.

Por otra parte, y tal y como se ha mencionado anteriormente en la introducción de este capítulo, otra manera de optimizar las propiedades catalíticas del óxido de vanadio es incorporando metales alcalinos sobre el V_2O_5 [66-70, 74]. En efecto se ha observado que la incorporación de alcalinos modifica las propiedades ácido-base y/o las propiedades redox del catalizador. Por eso, se presentará un estudio de la influencia de la incorporación de alcalinos, y más concretamente de Na en las propiedades catalíticas de óxido de vanadio másico (sin soportar).

3.3.1. Estudio de óxidos de vanadio parcialmente reducido: V_4O_9

3.3.1.1 Consideraciones generales

Como se ha mencionado en la introducción de este capítulo, el vanadio posee varios estados de oxidación desde +2 a +5. Además de los compuestos que se pueden formar con todos estos estados de oxidación, existe una gran variedad de compuestos con valencia mixta representados como $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ entre el V_2O_3 y el VO_2 y $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ (ó $\text{V}_{2w}\text{O}_{5w-2}$) entre VO_2 y V_2O_5 , donde n y w son números enteros. Actualmente, solo se han obtenido 2 compuestos, V_3O_7 (n=3 ó w=6) y V_6O_{13} (n=6 ó w=3) en forma de sólido y de cristal en la serie $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$. En particular, se desea sintetizar el V_4O_9 (n=4 ó w=4), el cual posee una valencia mixta ($\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+} = 1$), ya que, como se ha descrito en las secciones anteriores, los catalizadores frescos que presentan como fase activa el V_2O_5 , se reducen parcialmente para dar lugar a la formación de cristales de V_4O_9 . Es por esto que, en esta sección se

estudiara la síntesis, la estructura y la caracterización de este óxido de valencia mixta, así como su actividad catalítica en la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.

En los últimos años se han propuesto diferentes métodos para obtener el V_4O_9 [79-82]. Théobald y col., propusieron la existencia de este óxido cuando estudiaron el proceso de reducción del V_2O_5 mediante reacción con SO_2 [115]. El ensayo consistió en hacer pasar un gas inerte por un burbujeador, que contenía una disolución de SO_2 , y el gas resultante se pasaba por el sólido para llevar a cabo la reducción entre 375 y 400°C. Sin embargo, si la reducción se llevaba a cabo a 500°C se obtenía la fase $\text{V}_{12}\text{O}_{26}$.

Wilhelmi y Waltersson [81] preparan el V_4O_9 por descomposición de V_3O_7 en agua supercrítica a 600°C durante 90 h, describiendo así mismo la estructura del óxido no estequiométrico. Otros métodos de obtención de la fase pura fue reducir el V_2O_5 con azufre a 250°C y con H_2S diluido a 280°C.

Grymompres y col. [116], propusieron la estructura del V_4O_9 , similar a la descrita en la ref. [81]. Estos autores obtuvieron el V_4O_9 por reacción de V_2O_5 y azufre a 250°C durante 50 h.

Posteriormente, Wilhem y col., propusieron la síntesis por reacción de V_2O_5 con azufre, así como un modelo de su estructura cristalina [23]. Miyake y col., propusieron la síntesis de V_4O_9 , como reactivo intermedio para la síntesis de $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, por reacción con alcoholes. Recientemente, Taniguchi y col., han confirmado la síntesis y estructura del V_4O_9 , incluyendo el análisis termogravimétrico [117].

Miyake y col., propusieron el V_4O_9 como reactivo intermedio para la síntesis de $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. La síntesis de este óxido la realizaron reduciendo el V_2O_5 con alcoholes [118]. En la figura 3.26 se muestra la evolución en la formación de dicha fase en función del tiempo de reducción y del alcohol empleado. De acuerdo con estos autores, la velocidad de reducción del V_2O_5 en una mezcla de alcoholes (alcohol bencílico y alcohol isobutílico) es mucho más rápida que en el alcohol isobutílico. Esto es debido a la fuerte capacidad de reducción del alcohol bencílico en la mezcla de disolventes. En ambos casos, el V_2O_5 se reduce finalmente a V^{4+} a través de un estado cuasiestable de $\text{V}^{4,5+}$.

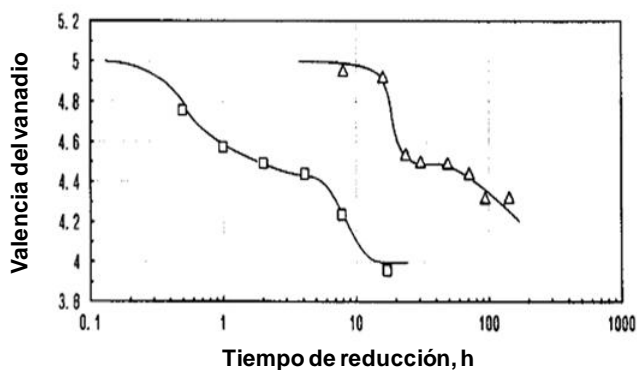
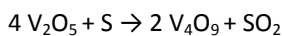


Figura 3.26: Evolución de la reducción del V₂O₅ en alcoholes: mezcla de alcohol bencílico (□) y isobutílico, alcohol isobutílico (△) [118].

Recientemente, Yamazaki y col. [117], han sintetizado el V₄O₉ por reacción de V₂O₅ y azufre, como agente reductor, a temperaturas relativamente bajas (400 °C) y 1 día de reacción, de acuerdo con la ecuación:



Mientras que del estudio por difracción de rayo-x, electrones y neutrones, se ha confirmado la estructura cristalina, ortorrómbica (*Cmcm*), en el que la celda unidad consiste de 32 átomos de vanadio y 72 átomos de oxígenos (con tres tipos de vanadio y siete posiciones diferentes para los oxígenos).

3.3.1.2 Síntesis de materiales

3.3.1.2.1. Reducción del V₂O₅ con sulfuro de hidrógeno

Como se ha descrito anteriormente, la síntesis de V₄O₉ se han realizado empleando diferentes reactivos que contiene azufre. Sin embargo, como hemos visto en las secciones anteriores, el V₂O₅ en las condiciones de reacción parece transformarse a V₄O₉. Por tanto, en este estudio se ha sintetizado V₄O₉ en una corriente de H₂S/aire/He con una relación molar 1,2/5/93,8 respectivamente a 200°C. El sólido obtenido se caracterizó por distintas técnicas físico-químicas, teniendo en cuenta que el V₄O₉ presenta las bandas Raman características a 920, 900 (con un hombro a 886) y 720 cm⁻¹. Por otra

parte, los espectros RD-UV-vis de vanadio en estado de oxidación +4 se caracterizan por presentar bandas en la zona del espectro comprendida entre 600-800 nm características. En la figura 3.27 A se muestra los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos X. Las reflexiones a $2\theta = 10,8; 13,8; 21,6; 27,7; 33,9; 35,5; 41,2; 54,2$ y $56,4^\circ$, pueden asignarse a V_4O_9 [JCPDS: 23-720].

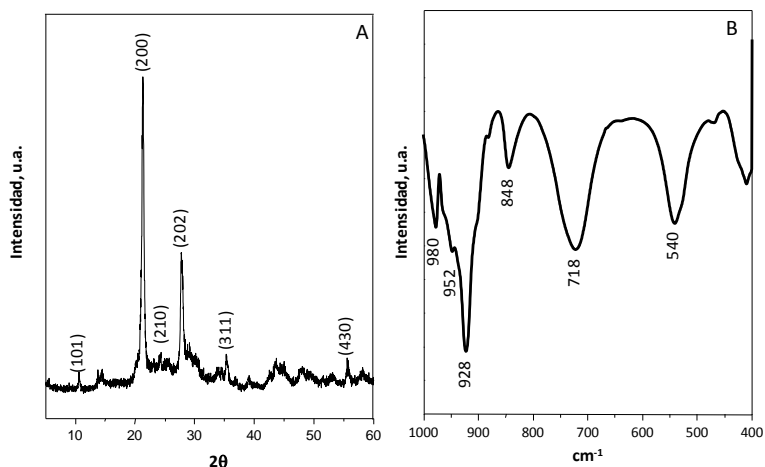


Figura 3.27: Difractogramas de XRD (A) y espectro IR (B) para el catalizador V_2O_5 reducido con sulfuro de hidrógeno.

Por otro lado, el espectro IR (Fig. 3.27 B) muestra bandas a 1028, 980, 905, 885, 848 y 718 cm^{-1} , las cuales según Andersson son características de la presencia de V_4O_9 [119].

Por tanto, estos resultados confirman que el V_4O_9 puede sintetizarse empleando una mezcla de H_2S /aire/He (con una relación molar 1,2/5/93,8) a 200°C durante 6 horas. Estas temperaturas son menores a las encontradas en bibliografía para la síntesis de este material.

3.3.1.2.1. Reducción del V_2O_5 con alcoholes

Un segundo método puede ser la reducción del V_2O_5 con alcoholes, tal y como fue presentada por Miyake y col. [118]. El método de preparación empleado se ha descrito

anteriormente (apartado 2.2.3). Para ello se sintetizaron catalizadores de V₄O₉ con distintas relaciones de alcoholes y distintos tiempos de reducción para observar la influencia de estos parámetros sobre la estructura de los catalizadores y sobre el comportamiento catalítico en la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Las condiciones de síntesis y algunas de las características de los catalizadores estudiados se presentan en la tabla 3.8.

Tabla 3.8: Óxidos no estequiométricos de vanadio preparados por reducción del V₂O₅ con alcoholes

Muestra	Disolvente reducción	Bencílico/isobutílico	Tiempo de reducción (h)	Fase cristalina
RI1	Isobutílico	∞	4	V ₂ O ₅
RI2	Isobutílico	∞	48	V ₂ O ₅ + V ₄ O ₉
RIB1	Isobutílico + Bencílico	0,5	4	V ₂ O ₅ + V ₄ O ₉
RIB2	Isobutílico + Bencílico	1	4	V ₄ O ₉
RIB3	Isobutílico + Bencílico	1	6	V ₄ O ₉
RIB4	Isobutílico + Bencílico	1	48	V ₂ O ₅ + VO ₂

En la figura 3.28 izquierda se muestran los difractogramas de DRX de los catalizadores presentados en la tabla 3.8. Al variar la relación de disolventes empleados para la reducción cambian las fases obtenidas. El óxido de vanadio parcialmente reducido con isobutilico durante 4 horas presenta los picos de difracción característicos del V₂O₅ [JCPDS: 41-1426] (con picos de difracción a 2θ= 15,3; 20,3; 26,2; 31,2; 34,3; 47,3°) (Fig. 3.28 A, difractograma a). Es decir, el óxido no se ha reducido todavía. En cambio, al realizar la reducción con una mezcla de alcoholes isobutílico y bencílico, durante 4 horas, aparecen nuevas difracciones a 10,8; 13,8; 21,6; 27,7; 33,9; 35,5; 41,2; 54,2 y 56,4° (Fig. 3.28 B, difractogramas c y d). Estas difracciones son características del V₄O₉ [JCPDS: 23-720]. Por otra parte, empleando mezclas de alcohol isobutílico y bencílico (de relación 0,5), se forman ambas fases cristalinas (Fig. 3.28 B, difractogramas c). Sin embargo al aumentar la cantidad de bencílico se favorece la reducción del V⁵⁺ a V^{4,5+}. Los resultados obtenidos son similares a los encontrados por Miyake y col. [118], quienes proponían que

la velocidad de reducción del V₂O₅ en una mezcla de alcoholes (alcohol bencílico y alcohol isobutílico) es mucho más rápida que en el alcohol isobutílico.

Por otra parte, podemos observar como el óxido de vanadio reducido durante 4 ó 6 horas en una mezcla de disolventes (con una relación alcohol bencílico/ alcohol isobutílico = 1) se observa sólo cristales de V₄O₉ (Fig. 3.28 B, difractogramas d y e). Sin embargo, al aumentar el tiempo de reducción a 48 horas, se observa la aparición de nuevas difracciones a 14,3; 15,3; 17,7; 29,0; 30,0; 33,5; 33,7; 44,1; 45,0 y 49,2° (Fig. 3.28 B, difractograma f), características del VO₂ [JCPDS: 1-81-2392]. Estos resultados sugieren que la formación de V₄O₉ depende del alcohol empleado y de la relación de alcoholes empleados en la mezcla de disolventes, pero también del tiempo de reducción.

En la figura 3.28 derecha se muestran los espectros Raman de los óxidos de vanadio reducidos en alcohol isobutílico (Fig. 3.28 A) y en mezcla de alcoholes isobutílico/bencílico (Fig. 3.28 B). La muestra reducida en isobutílico durante 4 horas presenta las bandas características del V₂O₅ (998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 y 159 cm⁻¹) [76, 77] (Fig. 3.28 A, difractograma a). En cambio, al aumentar el tiempo de reducción a 48 horas además de las bandas características del V₂O₅ se observa la aparición de bandas características del V₄O₉ (920, 900, 886 cm⁻¹ y 720 cm⁻¹ [83]) (Fig. 3.28 A, difractograma b).

Por otro lado, en los espectros Raman de los óxidos de vanadio reducidos con una mezcla de alcohol isobutílico/bencílico (Fig. 3.28 B), se observa en todos los casos las bandas características del V₄O₉, aunque en algunos casos junto a las bandas relacionadas con V₂O₅. Así, en el catalizador preparado con una mezcla de alcohol isobutílico/bencílico, de relación 0,5, se encuentran presentes ambas fases cristalinas (Fig. 3.28 B, espectro c), mientras que al aumentar la cantidad de bencílico (disminuir la relación isobutílico/bencílico) se favorece la reducción (aunque se sigue observando de manera minoritaria algunas de las bandas características del V₂O₅). Por tanto, dependiendo de las condiciones de síntesis, el óxido de vanadio se reduce a un óxido de valencia mixta como es el V₄O₉, aunque en los casos más optimizados todavía se observa la presencia de impurezas de V₂O₅ en los catalizadores.

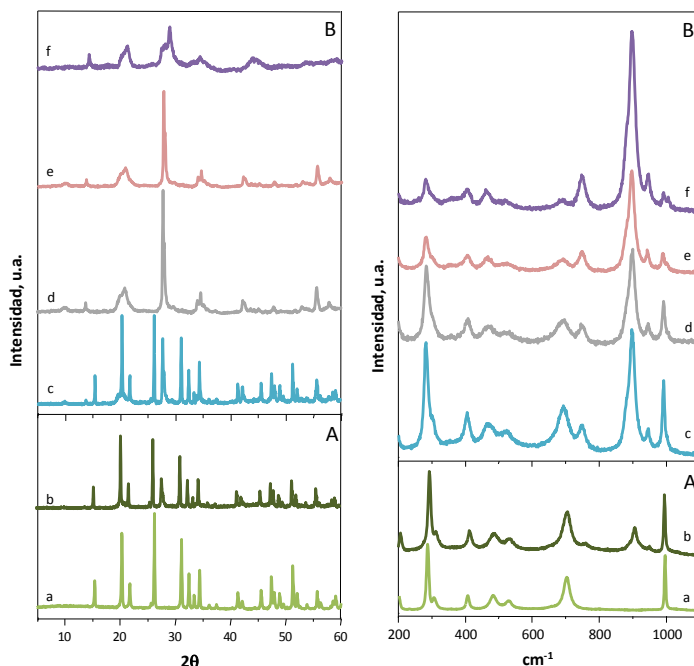


Figura 3.28: Difractogramas de XRD (izquierda) y espectros Raman (derecha) para los catalizadores de V_2O_5 reducidos: alcohol isobutílico (A) y mezcla de disolventes alcohol isobutílico y alcohol bencilíco (B). Difractogramas: RI1 (a), RI2 (b), RIB1 (c), RIB2 (d), RIB3 (e), RIB4 (f).

Por otro lado, en la figura 3.29 se muestra, de forma comparativa, los resultados catalíticos obtenidos para un tiempo de reacción de 120 minutos y 200°C (a presión atmosférica, empleando una alimentación de H_2S /aire/He con una relación molar 1,2/5/93,8 respectivamente). Los catalizadores de óxido de vanadio reducidos con alcoholes han resultado ser más activos para la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental que el pentóxido de vanadio. Además, los catalizadores que presentan mayoritariamente V_4O_9 son más activos que los que presentan mezclas de fases cristalinas. Cabe destacar que, en estos catalizadores, no existe una desactivación inicial, y que, además, el catalizador es estable en todo el periodo de tiempo estudiado. Por tanto, estos resultados sugieren que la desactivación inicial que sufren los catalizadores soportados de óxido de vanadio que presentan como fase activa el V_2O_5 , podría deberse a

la transformación inicial del V_2O_5 en V_4O_9 . El V_2O_5 sería más activo que el V_4O_9 , pero el V_2O_5 sería menos selectivo a azufre. En ese sentido, es conveniente recordar que los catalizadores de vanadio soportados presentan una selectividad inicial a SO_2 mayor que la selectividad después de algún tiempo de reacción.

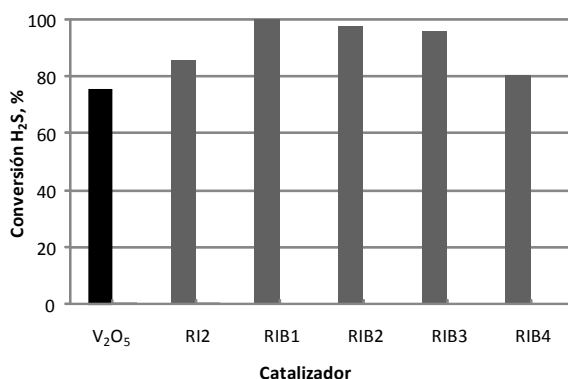


Figura 3.29: Variación de la conversión de H_2S para los distintos catalizadores de óxido de vanadio reducidos (tiempo de reacción de 120 minutos). Se ha incluido también los resultados obtenidos con el V_2O_5 (■).

Por último, y para comprobar la estabilidad del V_4O_9 durante la reacción de oxidación, se ha realizado un estudio de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno. En la figura 3.30 se muestran los difractogramas de XRD de los óxidos de vanadio reducidos con alcohol isobutilíco (Fig. 3.30 A) o con una mezcla de alcoholes isobutilíco/bencilíco (Fig. 3.30 B), después de ser usados en reacción.

Si se compara estos resultados con los de los catalizadores frescos (Fig. 3.28), se observan ciertos cambios importantes. Por una parte, la desaparición de las difracciones características del V_2O_5 [JCPDS: 41-1426] (con picos de difracción $2\theta = 15,3; 20,3; 26,2; 31,2; 34,3; 47,3^\circ$), en los catalizadores que no habían sido reducidos completamente. Por otro lado, los catalizadores que presentaban principalmente cristales de V_4O_9 (Fig. 3.30 B, difractograma d), mantienen las reflexiones características de esta fase cristalina, aunque con ciertos cambios. Así, la intensidad del pico de difracción a $21,6^\circ$ aumenta respecto a

otras reflexiones, lo que sugiere que la cara (200) podría estar más favorecida al reducirse la muestra con H_2S , mientras que cuando la reducción se lleva a cabo en fase líquida con alcoholes la cara más favorecida sería la (202).

Por otro lado, al aumentar el tiempo de reducción (Fig. 3.30 B, difractogramas e y f) se observa la aparición de nuevas difracciones características del VO_2 [JCPDS: 1-81-2392] ($14,3$; $15,3$; $17,7$; $29,0$; $30,0$; $33,5$; $33,7$; $44,1$; $45,0$ y $49,2^\circ$), sin que se haya observado cambios después de ser empleado en reacción.

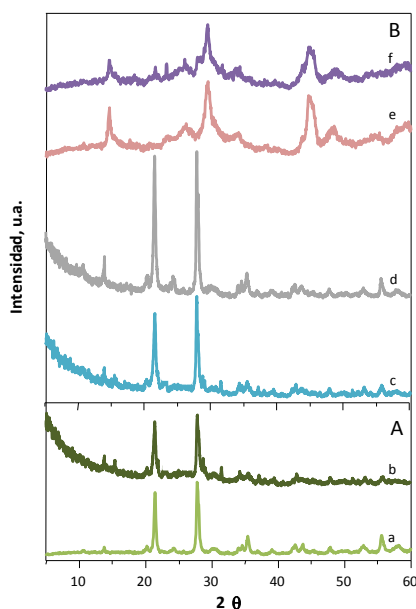


Figura 3.30: Difractogramas de XRD para los catalizadores de V_2O_5 reducidos: alcohol isobutilíco (A) y mezcla de disolventes alcohol isobutilíco y alcohol bencilíco (B) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental. Difractogramas: RI1 (a), RI2 (b), RIB1 (c), RIB2 (d), RIB3 (e), RIB4 (f).

3.3.1.3 Discusión

La formación de cristales de V_4O_9 depende de las condiciones de reducción. De acuerdo con los resultados obtenidos, el V_4O_9 se puede preparar a partir de la reacción de

V_2O_5 con una corriente de H_2S /aire a 200°C . Lo que reduce en tiempo y disminuye la severidad de otros métodos descritos anteriormente.

Por otra parte, también es posible por reducción V_2O_5 con una mezcla de alcoholes (alcohol bencílico y alcohol isobutílico, con una relación de bencílico/isobutílico = 1), durante 4 horas.

En las condiciones de reacción estudiadas los diferentes catalizadores empleados son activos y selectivos, además son estables en todo el periodo estudiado. Por tanto, el V_4O_9 es activo y selectivo, y aparentemente estable, durante la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental. Esto confirmaría que dicha fase cristalina podría ser la fase estable formada durante la oxidación en presencia de V_2O_5 (tal y como se sugiere en la primera parte de éste capítulo). Una particularidad de esta fase cristalina es su relativa estabilidad y facilidad de transportar oxígenos de red del cristal a la superficie del catalizador, lo cual favorece el mecanismo redox en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.

La caracterización de estos catalizadores después de reacción muestra principalmente cristales de V_4O_9 sin impurezas de V_2O_5 , incluso a partir de aquellos catalizadores que contenían mezcla de ambos óxidos antes de reacción.

Otros autores también han propuesto la formación de V_4O_9 durante la reacción de oxidación en presencia de catalizadores basados en V_2O_5 . Este es el caso de la oxidación de tetrahidrofurano a butirolactona sobre VOx/SiO_2 [120], la ammoxidación de alquilpiridinas [121], y la oxidación de benceno [122], sobre óxidos de vanadio, durante la oxidación de etileno a ácido acético con catalizadores de $\text{Pd-V}_2\text{O}_5$ [123], o la oxidación de alquilaromáticos [48] y, más recientemente, en la oxidación parcial de hidrocarburos C_5 sobre óxidos de vanadio parcialmente reducidos [124].

Generalmente, en todos estos casos, se trabaja en condiciones ligeramente reductoras, aunque en la mayoría de los casos la temperatura de reacción fue bastante superior a la empleada en este trabajo. Sin embargo, está claro que la temperatura óptima de reducción será función de la reducibilidad del agente reductor, aunque un agente reductor como el hidrógeno favorece más la reducción a VO_2 que a V_4O_9 [125].

3.3.2 Catalizadores de óxido de vanadio promovidos con alcalinos

Con el fin de estudiar la influencia de la incorporación de un metal alcalino en las propiedades catalíticas y/o en la formación de la fase V₄O₉, se han preparado dos grupos de catalizadores. Una serie de catalizadores con una relación atómica metal alcalino/V= 0,04. Y otra serie con sodio y variando el contenido de metal alcalino.

3.3.2.1 Estudio de la influencia del metal alcalino

La tabla 3.9 resume algunas de las características de los catalizadores de óxido de vanadio promovidos con metales alcalinos.

Tabla 3.9. Características físico-químicas de los óxidos de vanadio promovidos con alcalinos

Muestra	Alcalino	Relación atómica X/V	Resultados H ₂ -TPR ^a		Fases cristalinas
			T _M	mmol _{H₂} g ⁻¹	
VLi	Li	0,04	634	5,24	V ₂ O ₅ + Li _{0,3} V ₂ O ₅
VNa	Na	0,04	664	3,94	V ₂ O ₅ + Na _{0,33} V ₂ O ₅
VK	K	0,04	595	5,56	V ₂ O ₅
VCs	Cs	0,04	586	6,91	V ₂ O ₅
V ₂ O ₅	-----	0	619	5,26	V ₂ O ₅

^a Temperatura de máximo consumo de H₂ (T_M) y consumo de H₂ en mmol_{H₂} g⁻¹

En la figura 3.31 A se muestra los difractogramas de rayos-X de los catalizadores con metales alcalinos. En general, se observa los picos de difracción característicos del V₂O₅ [JCPDS: 41-1426] (con picos de difracción a 2θ = 15,3; 20,3; 26,2; 31,2; 34,3; 47,3°). Además de estas difracciones se observan picos de difracción a 2θ = 12,4° para el catalizador VLi y a 2θ = 12,11; 27,92 y 28,94° para el catalizador VNa. Estos picos de difracción son características de Li_{0,3}V₂O₅ [JCPDS: 19-732] y Na_{0,33}V₂O₅ [JCPDS: 19-1052], respectivamente. Por otro lado, también se observan cambios en las intensidades relativas de las reflexiones asociadas a las caras (001) y (110), mucho más intensa ésta última en el catalizador con Na. En efecto, si en el pentóxido de vanadio puro se observa la reflexión

asociada a la cara (001) como la más intensa (y mayoritaria) en el caso del catalizador VNa la relación de intensidades I_{001}/I_{110} es ligeramente menor de 1.

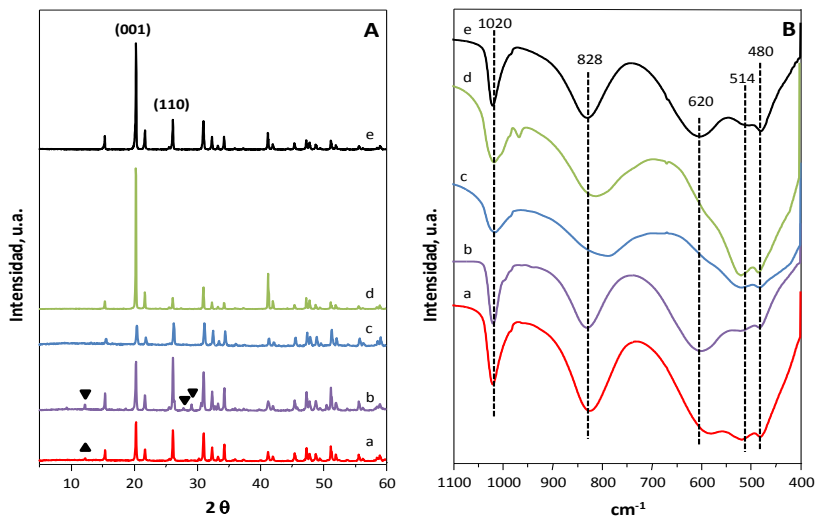


Figura 3.31: Difractogramas de XRD (A) y espectros de IR (B) para los catalizadores V₂O₅ promovidos con metales alcalinos: VLi (a), VNa (b), VK (c), VCs (d), V₂O₅ (e). Símbolos: Li_{0,3}V₂O₅ (\blacktriangle) y Na_{0,33}V₂O₅ (\blacktriangledown).

Los espectros infrarrojos de estos catalizadores no muestran cambios significativos en las intensidades de las bandas que aparecen a 1020 cm^{-1} y 828 cm^{-1} (Fig. 3.31 B), las cuales están asignadas a enlaces V=O y V-O-V en V₂O₅ [44]. Si se observa, sin embargo, una banda nueva a 965 cm^{-1} en el caso del catalizador con cesio (VCs). Según Ono y col. [66], la formación de esta banda en los catalizadores de óxido de vanadio con potasio, se debe a la formación de K_xV₂O₅, por lo que esta banda debe ser asignada a la presencia de especies vanadato. En ese sentido se observa un pequeño desplazamiento de la banda a 828 cm^{-1} (pentóxido de vanadio, VLi y VNa) hasta 800 cm^{-1} (VCs) ó 790 cm^{-1} (VK).

Por otro lado, se observan cambios importantes en las intensidades dependiendo del metal alcalino adicionado en las bandas entre 450-650 cm^{-1} características del modo de vibración de flexión asimétrica en el plano, asignadas a los enlaces V-O-V en V₂O₅ [126].

En ese sentido, la banda a 620 cm^{-1} es mucho menos intensa (casi un hombro) para los catalizadores VK y VCs, por lo que habría que tener en cuenta que el metal alcalino se puede o no estar incorporando, al menos parcialmente, en la estructura del pentóxido de vanadio (lo cual es evidente en el caso de los catalizadores VLi y VNa en donde se observa por DRX la presencia de $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, respectivamente) y/o interaccionando con el vanadio directamente (probablemente K y Cs no entran en los huecos de la estructura de V_2O_5).

También se estudiaron las propiedades redox de estos materiales, mediante el empleo de la reducción a temperatura programada de H_2 (H_2 -TPR). Los perfiles de H_2 -TPR desde temperatura ambiente hasta 800°C se muestran en la figura 3.32.

Los perfiles de reducción son diferentes al observado para el óxido de vanadio. La temperatura a la que aparece el máximo de reducción en los catalizadores con potasio y cesio es menor que la observada para el V_2O_5 . En cambio, para los catalizadores con litio y sodio la temperatura a la que aparece el máximo de reducción es mayor que la observada para el V_2O_5 . Bentrup y col. [127] han observado una tendencia similar: la temperatura a la que comienza el consumo de hidrógeno disminuye con el aumento del tamaño del catión adicionado.

En la tabla 3.9 se muestran el consumo de hidrógeno calculado por integración del pico en el intervalo de temperaturas de 550 a 725°C . Como se observa con estos valores la incorporación de un metal alcalino modifica el grado de reducción del V_2O_5 . En el caso del VNa el consumo de hidrógeno es menor ($3,94\text{ mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}$) que para el V_2O_5 puro ($5,26\text{ mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}$). Este efecto puede explicarse por la formación de especies de V^{+4} , relativamente estables, en algunos catalizadores con metales alcalinos.

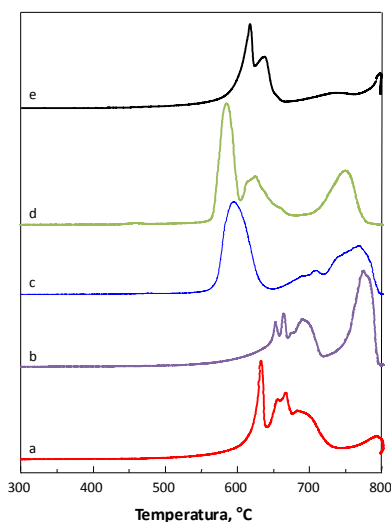


Figura 3.32: Perfiles de H_2 -TPR para los catalizadores V_2O_5 promovidos con metales alcalinos: VLi (a), VNa (b), VK (c), VCs (d), V_2O_5 (e).

Por otro lado, en la figura 3.33 se muestra, los resultados catalíticos obtenidos para los distintos catalizadores a 200°C en función del tiempo de reacción a presión atmosférica, empleando una alimentación de H_2S /aire/He con una relación molar 1,2/5/93,8 respectivamente y a un tiempo de contacto de $32,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$.

Exceptuando el catalizador con sodio (VNa), no se observan grandes modificaciones en la actividad catalítica al incorporar un metal alcalino al pentóxido de vanadio. Además, este catalizador muestra una desactivación, durante los primeros minutos de reacción, mínima.

Por otro lado, los productos principales de la oxidación de H_2S son el azufre y H_2O , mientras que el SO_2 sólo se observa, como producto minoritario ($< 2\%$), en los primeros minutos de reacción. Señalar que, la selectividad a SO_2 disminuye con el tiempo de reacción, siendo prácticamente cero (es decir la selectividad a azufre es del 100%) a partir de las 2 horas de reacción.

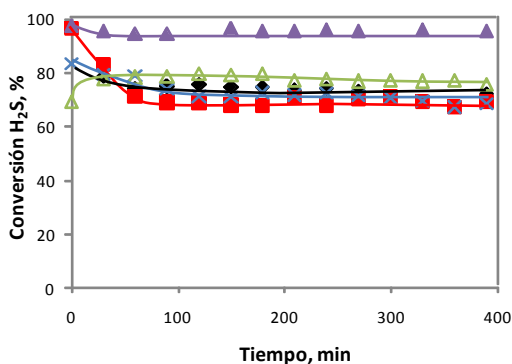


Figura 3.33: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores V_2O_5 promovidos con metales alcalinos: VLi (■), VNa (▲), VK (×), VCs (△), V_2O_5 (◆).

Dado que, como hemos visto anteriormente, el pentóxido de vanadio puro se transforma en V_4O_9 en las condiciones de reacción empleadas en este estudio, parece lógico realizar un estudio de caracterización de los catalizadores usados en reacción. En la figura 3.34 A se muestran los difractogramas de XRD de las muestras después de reacción.

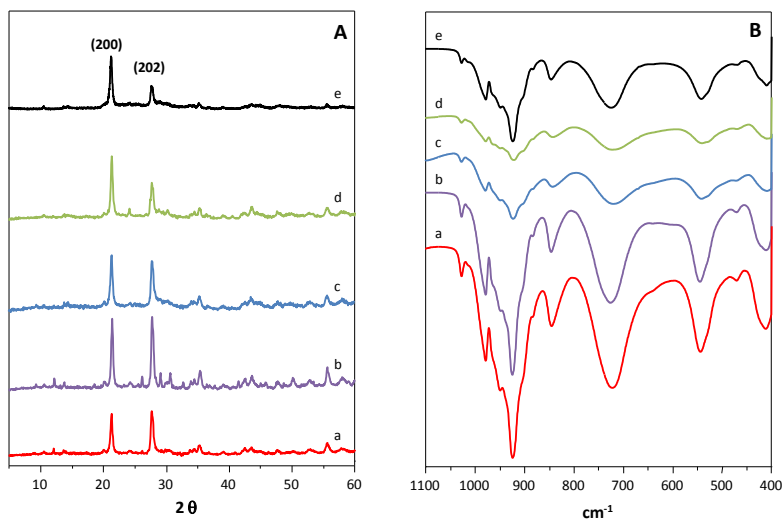


Figura 3.34: Difractogramas de XRD (A) y espectros de IR (B) para los catalizadores, V_2O_5 promovidos con metales alcalinos, usados en reacción: VLi (a), VNa (b), VK (c), VCs (d), V_2O_5 (e).

En todos los casos se observa la desaparición de las difracciones características del V_2O_5 apareciendo unas nuevas a $2\theta = 10,8; 13,8; 21,6; 27,7; 33,9; 35,5; 41,2; 54,2$ y $56,4^\circ$, características del V_4O_9 [JCPDS: 23-720]. Los cambios más significativos que se observan en estos catalizadores están relacionados con las intensidades relativas de los picos de difracción asociados a las caras (200) y (202). Así, si la relación de intensidades para el pentóxido de vanadio es de I_{200}/I_{202} es mayor de 3, en el caso del catalizador VNa usado la relación I_{200}/I_{202} es algo inferior a 1. Además, tanto en el catalizador VLi como en VNa, se observa la presencia de $Li_{0,3}V_2O_5$ y $Na_{0,33}V_2O_5$, respectivamente.

Por otro lado, los espectros IR (Fig. 3.34 B) de estos catalizadores muestran cambios significativos con respecto a los frescos (Fig. 3.31 B). En todos los casos se observa la aparición de bandas a 1028, 980, 952, 928 (más intensa), 905, 885, 848, 730 y 550 cm^{-1} , lo que está de acuerdo con resultados propuestos por otros autores, en los que se describen espectros IR similares (1028, 980, 952 (más intensa), 928, 905, 885, 848, 805 y 718 cm^{-1} en el rango entre 600 y 1200 cm^{-1}) [119]. Estos resultados están también de acuerdo con los obtenidos por difracción de XRD (Fig. 3.34 A). Aparentemente, la banda a 550 cm^{-1} , no está descrita por Andersson y col. [119], dado que ellos estudiaron la zona del espectro comprendida entre 600 y 1200 cm^{-1} .

En el caso de los materiales con metales alcalinos, el espectro IR de los catalizadores usados son en todos los casos similares al observado para el catalizador sin metal alcalino usado (Fig. 3.27 B).

3.3.2.2 Estudio de la influencia del contenido de sodio en el catalizador

Como hemos visto en el apartado anterior la incorporación de sodio mejora las propiedades catalíticas del V_2O_5 . Por esto, se ha estudiado la influencia de la incorporación de distintas cantidades de sodio al óxido de vanadio. Para ello, se han preparado catalizadores de óxido de vanadio con diferentes contenidos de sodio (0,5, 1, 2, 4 y 6 % en peso de sodio). Los catalizadores se han denominado como **nVNa**, siendo n el contenido teórico de sodio (% en peso) del catalizador. En la tabla 3.10 se presentan, en forma resumida, algunas de las características de los catalizadores **nVNa**.

Tabla 3.10. Características físico-químicas de los catalizadores *nVNa*.

Muestra	% Na	Resultados H ₂ -TPR ^a		Fases cristalinas
		T _M	mmol _{H₂} g ⁻¹	
0,5VNa	0,5	639	4,59	V ₂ O ₅
1VNa	1	664	3,94	V ₂ O ₅ + Na _{0,33} V ₂ O ₅
2VNa	2	633	4,76	V ₂ O ₅ + Na _{0,33} V ₂ O ₅
4VNa	4	635	4,25	V ₂ O ₅ + Na _{0,33} V ₂ O ₅
6VNa	6	640	3,40	V ₂ O ₅ + Na _{0,33} V ₂ O ₅

^a Temperatura de máximo consumo de H₂ (T_M) y consumo de H₂ en mmol_{H₂} g⁻¹

En la figura 3.35 A se muestra los difractogramas de rayos-X de los catalizadores con diferentes contenidos de sodio. En general, se observa los picos de difracción característicos del V₂O₅ [JCPDS: 41-1426], con picos de difracción a 2θ = 15,3; 20,3; 26,2; 31,2; 34,3; 47,3°.

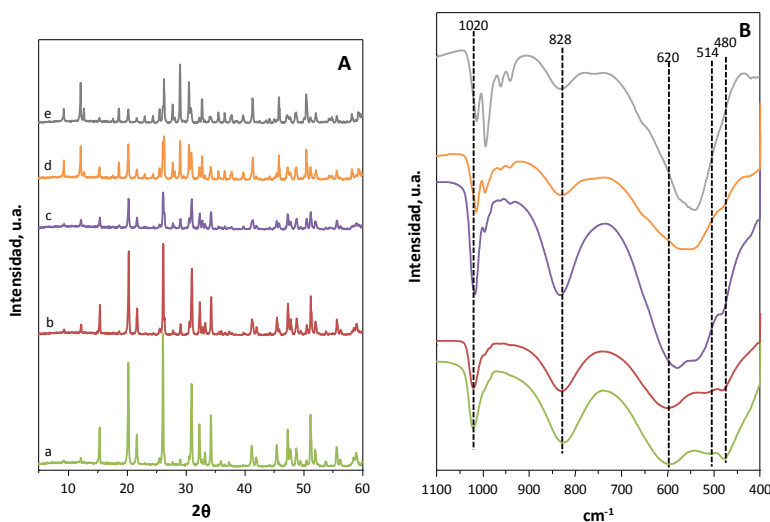


Figura 3.35: Difractogramas de XRD (A) y espectros de IR (B) para los catalizadores V₂O₅ promovidos con sodio: 0,5VNa (a), 1VNa (b), 2VNa (c), 4VNa (d), 6VNa (e).

Además de éstas, se observan otras difracciones a $2\theta = 9,34; 12,11; 18,75; 24,57; 25,65; 25,43; 27,92; 28,94; 30,60; 32,91; 41,49$ y $50,52^\circ$ para los catalizadores con altos contenidos de sodio, que son similares a las propuestas para Na_{0,33}V₂O₅ [JCPDS: 19-1052].

Por otra parte, los espectros IR (Fig.3.35 B) muestran las bandas características del V₂O₅ (a 1020 cm⁻¹, 828 y 650-450 cm⁻¹, relacionadas con los enlaces V=O y V-O-V). Además de estas bandas, se observa la aparición de bandas nuevas a medida que aumenta el contenido de sodio. En este sentido se observan bandas a 994, 963 y 940 cm⁻¹, que son mayoritarias para el catalizador 6VNa, que, de acuerdo con los resultados de DRX deberían estar relacionadas con la presencia de vanadatos o Na_{0,33}V₂O₅.

Los perfiles de H₂-TPR desde temperatura ambiente hasta 800°C se muestran en la figura 3.36. Los catalizadores con altos contenidos en sodio (>1% en peso) presentan dos bandas de reducción centradas a 630 y 723°C. En cambio el catalizador con bajo contenido en sodio (0,5%) presenta diferentes máximos de reducción. A pesar de estas diferencias, si comparamos la cantidad de hidrógeno consumida en los experimentos (Tabla 3.10) no se aprecian grandes diferencias entre todos los catalizadores.

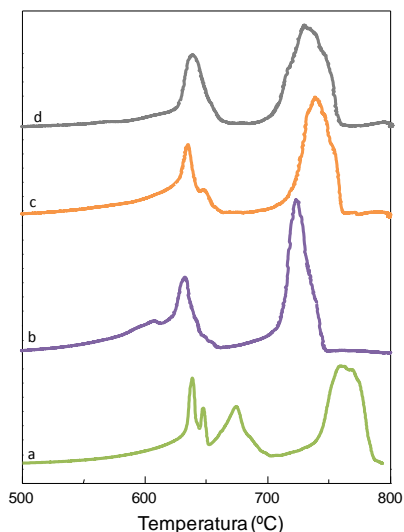


Figura 3.36: Perfiles de H₂-TPR para los catalizadores V₂O₅ promovidos con sodio: 0,5VNa (a), 2VNa (b), 4VNa (c), 6VNa (d).

La composición superficial de los catalizadores se ha estudiado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la Tabla 3.11 se muestran los resultados de XPS más significativos para los catalizadores **nVNa**. El contenido de sodio en la superficie del catalizador con un contenido total de sodio del 4% es ligeramente superior a la observada para el catalizador 2VNa, mientras que en la muestra 6VNa se observa un contenido en sodio superficial cuatro veces mayor del que posee la muestra 2VNa.

Tabla 3.11. Resultados XPS de los catalizadores **nVNa**

Muestra	Composición en superficie O / V / Na relación atómica	Energías ligadura (eV)		
		O 1s	Na 2p	V 2p _{3/2}
1VNa	71,7/28,0/0,3	530,3 (87%)	1071,1	515,7 (4,4%)
		532,6 (13%)		517,4 (95,6%)
2VNa	72,5/26,9/0,6	530,6	1071,4	516,5 (14,0%)
				517,8 (86,0%)
4VNa	81,8/17,5/0,7	530,3 (87%)	1070,9	515,9 (16,6%)
		532,5 (13%)		517,3 (83,4%)
6VNa	72,1/25,8/2,1	530,4	1071,6	516,3 (16,8%)
				517,7 (83,2%)

Esto significa que cuando la concentración de Na es pequeña, la mayoría de las especies de sodio se localizan en el interior del V₂O₅. En cambio cuando la concentración de sodio es mayor (6%), la mayoría de las especies de sodio se depositan sobre la superficie del V₂O₅.

Por otro lado, los valores de energía de ligadura de los elementos se muestran en la tabla 3.11. En el caso del vanadio, la banda asociada a V2p_{3/2} puede descomponerse en dos contribuciones a aproximadamente 516,0 y 517,3 eV, las cuales sugieren la presencia de V⁴⁺ y V⁵⁺ [98], respectivamente. Sin embargo, la presencia de V⁴⁺ aumenta al ir

aumentando el contenido de sodio en el catalizador, alcanzando un valor de aproximadamente 17% para el catalizador 6VNa. Dado que la presencia de $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ supone una reducción de algunas especies vanadio, y que la presencia de este aumenta con el contenido de sodio en el catalizador, los datos de XPS podrían servir para estimar, la presencia del bronce con sodio en el catalizador.

Por otro lado, en la figura 3.37 se muestra, los resultados catalíticos obtenidos para los distintos catalizadores a 200°C en función del tiempo de reacción (Fig. 3.37 A) y la selectividad a SO_2 (Fig.3.37 B) a presión atmosférica, empleando una alimentación de $\text{H}_2\text{S}/\text{aire}/\text{He}$ con una relación molar 1,2/5/93,8 respectivamente.

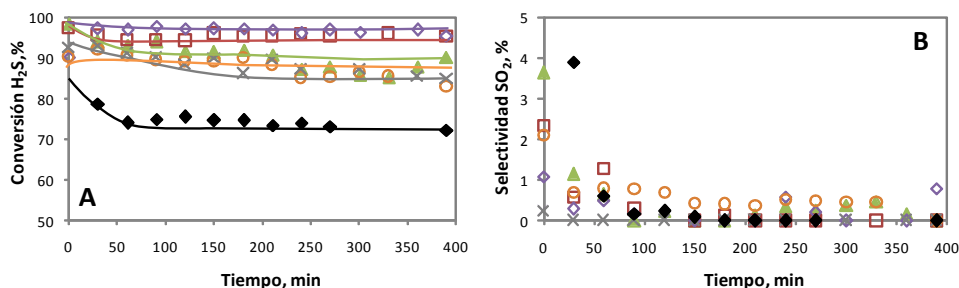


Figura 3.37: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 200°C (A), selectividad (B) para los catalizadores V_2O_5 promovidos con sodio: 0,5VNa (▲), 1VNa (□), 2VNa (◇), 4VNa (○), 6VNa (×), V_2O_5 (◆).

Cabe destacar que todos los catalizadores con sodio presentan una actividad superior a la observada para el pentóxido de vanadio puro. Pero, además, a medida que aumenta el contenido en sodio aumenta la actividad, hasta alcanzar un máximo para la muestra 2VNa. A partir de esta concentración de sodio, la actividad catalítica disminuye con un aumento del contenido de metal alcalino. Resaltar que la desactivación que sufren estos catalizadores es mucho menor que la observada para el pentóxido de vanadio puro, aunque la desactivación también depende del contenido de metal alcalino adicionado. En este sentido, la muestra que sufre menos desactivación es el catalizador 2VNa.

Por otro lado, debemos tener en cuenta también la selectividad de estos materiales (Fig. 3.37 B). En todos los casos, los productos principales son azufre elemental

y agua. Aunque para todos ellos se observa una pequeña formación de SO_2 en los primeros minutos de reacción. Sin embargo, la formación a este producto no deseado va disminuyendo a lo largo del transcurso de la reacción.

Como hemos visto anteriormente, el V_2O_5 presente en los catalizadores dopados con metales alcalinos se transforma en V_4O_9 en las condiciones de reacción. Pero no sabemos si la fase $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ presente en los catalizadores con altos contenidos es sodio es estable en las condiciones de reacción. En este sentido, se caracterizaron los catalizadores después de ser empleadas en la oxidación de H_2S .

En la figura 3.38 se muestran los difractogramas de XRD de las muestras nVNa después de ser empleadas en la reacción. Las difracciones características del V_2O_5 desaparecen en los catalizadores usados (observándose la formación de V_4O_9). Sin embargo, no se observan cambios en las difracciones características del $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$. Por tanto, se puede concluir que la fase V_2O_5 se transforma en V_4O_9 en las condiciones de reacción, en cambio la fase $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ es estable en las condiciones empleadas.

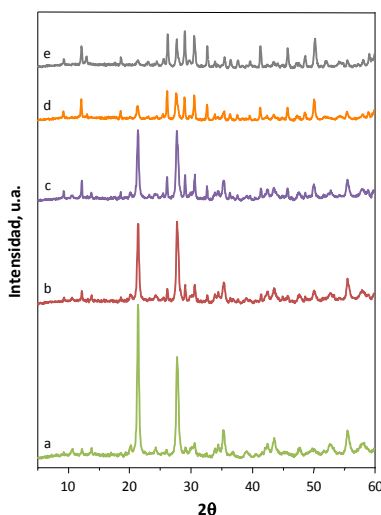


Figura 3.38: Difractogramas de XRD para los catalizadores usados de V_2O_5 promovidos con sodio: 0,5VNa (a), 1VNa (b), 2VNa (c), 4VNa (d), 6VNa (e).

3.3.2.3 Discusión

La incorporación de alcalinos al V_2O_5 modifica las propiedades catalíticas para la oxidación parcial de H_2S . Sin embargo, las propiedades catalíticas dependen de la naturaleza del catión y de la cantidad incorporada. Así, para bajos contenidos de metal alcalino, la actividad disminuye de acuerdo con: $\text{Na} > \text{Cs} \sim \text{K} \sim \text{Li} \sim \text{V}_2\text{O}_5$.

Una cuestión a destacar son los cambios observados en los difractogramas de rayos X tanto de los catalizadores frescos como usados con la incorporación de los metales alcalinos. Así, si en el pentóxido de vanadio puro la reflexión asociada a la cara (001) aparece como la más intensa (y mayoritaria) en el caso del catalizador VNa la relación de intensidades I_{001}/I_{110} es ligeramente menor de 1.

Por otro lado, de los difractogramas de rayos X de los catalizadores usados, la relación de intensidades I_{200}/I_{202} para el V_4O_9 , formado a partir del pentóxido de vanadio puro, es mayor de 3. Sin embargo, en el caso del catalizador VNa usado, la relación I_{200}/I_{202} es algo inferior a 1. De acuerdo con esto, parecería que existe una relación entre relación de intensidades I_{001}/I_{110} en V_2O_5 puro o promovido con metales alcalinos y la relación I_{200}/I_{202} en los correspondientes catalizadores usados. Por tanto, parecería que existe una secuencia tal y como se describe en la Figura 3.39).

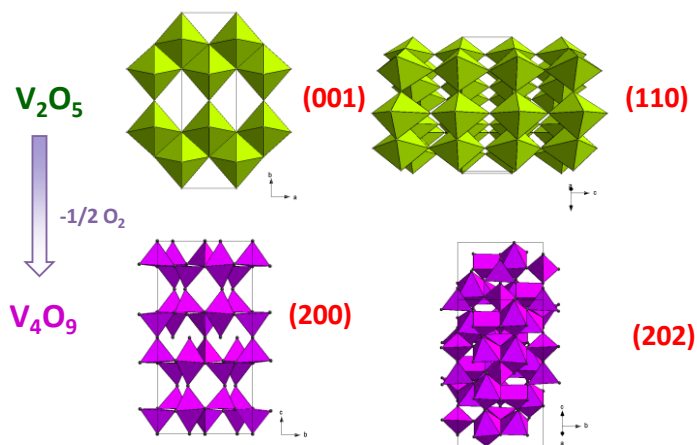


Figura 3.39: Posible evolución de las caras cristalográficas del V_2O_5 y V_4O_9 .

Sin embargo, un aspecto importante a tener en cuenta en el comportamiento de estos materiales tras la incorporación del metal alcalino es el radio iónico del metal a incorporar, dado que no todos estos metales pueden entrar en los huecos de la estructura del V_2O_5 . Así, si tenemos en cuenta los radios iónicos del Li (0,068 nm), Na (0,098 nm), K (0,133 nm), Rb (0,148 nm), y Cs (0,167 nm), podemos concluir que el comportamiento de Li y Na debería ser diferente del observado para los catalizadores con K o Cs. En efecto, es conocido que la incorporación de metales alcalinos como K y Cs estabilizan estructuras con canales hexagonales, mientras que Li y Na suelen incorporarse en canales de estructuras de menor tamaño [128], como las que existen en el V_2O_5 . Esto podría explicar la formación de bronce de vanadio $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, mientras que con K o Cs se favorece la formación de vanadatos.

Por tanto, la actividad catalítica está relacionada con la transformación selectiva del V_2O_5 (probablemente a V_4O_9). Sin embargo, no parece que la presencia de los bronce de vanadio ($\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$) estén involucrados en la actividad catalítica. En efecto, se ha observado que la presencia $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ aumenta con el contenido de sodio mientras que la actividad catalítica es máxima para el catalizador con un contenido de sodio del 2%. Por otro lado, el $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ no se modifica mientras que el pentóxido de vanadio se reduce parcialmente. Por tanto parecería de interés demostrar que, efectivamente, el óxido parcialmente reducido (V_4O_9) fuera la fase activa, selectiva y estable en este proceso, para lo que se ha planteado un estudio más detallado.

Respecto a los metales alcalinos, es conocido que la presencia de metales como K y Sb suele favorecer los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos, mientras que en los procesos de oxidación total se observa generalmente la tendencia opuesta [66-73]. Sin embargo, este criterio no parece cumplirse en el caso de la oxidación parcial de H_2S a azufre.

Hemos comentado anteriormente para los catalizadores soportados, que la presencia de centros ácidos débiles (relacionados con los átomos de vanadio) puede tener un efecto positivo en la reacción, mientras que la presencia de centros ácidos relacionados con el soporte favorece la formación de azufre. La incorporación de Cs o K se va a realizar

sobre la superficie del catalizador eliminando los centros ácidos. Mientras que en el caso del Li o Na, ambos cationes se pueden incorporar en la estructura del óxido de vanadio, modificando en menor medida las características ácidas del catalizador. Sin embargo, dada la baja área superficial del catalizador no será fácil de estudiar.

BIBLIOGRAFÍA

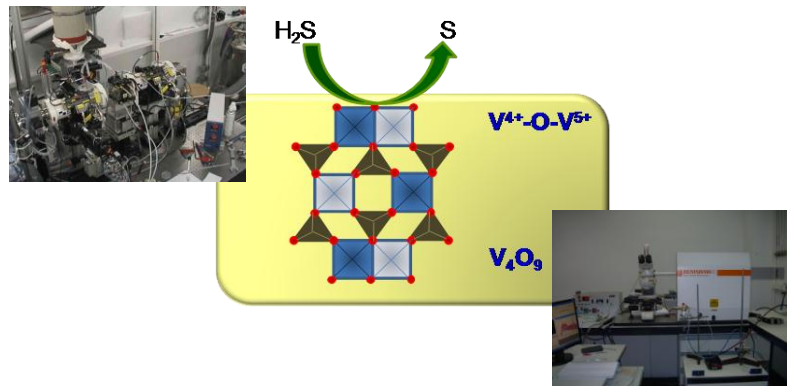
- [1] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catalysis Today*; 127 (2007) 113.
- [2] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Applied Catalysis A: General*; 157 (1997) 67.
- [3] J. M. López Nieto, *Topics in Catalysis*; 41 (2006) 3.
- [4] J. N. J. van Lingen, O. L. J. Gijzeman, B. M. Weckhuysen, J. H. van Lenthe, *Journal of Catalysis*; 239 (2006) 34.
- [5] T. Blasco, J. M. L. Nieto, *Applied Catalysis A: General*; 157 (1997) 117.
- [6] M. Ksibi, E. Elaloui, A. Houas, N. Moussa, *Applied Surface Science*; 220 (2003) 105.
- [7] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, New York, 1991.
- [8] G. Mestl, *Topics in Catalysis*; 38 (2006) 69.
- [9] N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, *Topics in Catalysis*; 38 (2006) 147.
- [10] M. S. Wainwright, N. R. Foster, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*; 19 (1979) 211
- [11] C. R. Dias, M. F. Portela, G. C. Bond, *Journal of Catalysis*; 157 (1995) 353.
- [12] S. T. Choo, S. D. Yim, I. S. Nam, S. W. Ham, J. B. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*; 44 (2003) 237.
- [13] M. Song, M. Kang, K. Kim, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*; 78 (2003) 365.
- [14] M. Y. Shin, C. M. Nam, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis A: General*; 211 (2001) 213.
- [15] M. Y. Shin, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis B: Environmental*; 30 (2001) 409.
- [16] K. V. Bineesh, D. R. Cho, S. Y. Kim, B. R. Jermy, D. W. Park, *Catalysis Communications*; 9 (2008) 2040.
- [17] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Applied Catalysis A: General*; 157 (1997) 3.
- [18] T. V. M. Rao, G. Deo, *Catalysis Communications*; 8 (2007) 957.
- [19] H. Hartmann, W. Mässung, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; 266 (1951) 98.
- [20] R. E. Newnham, Y. M. de Haan, *Zeitschrift für Kristallographie*; 117 (1962) 235.
- [21] S. Westman, *Acta Chemica Scandinavica*; 15 (1961) 217.
- [22] T. Ohno, Y. Nakamura, S. Nagakura, *Journal of Solid State Chemistry*; 56 (1985) 318.
- [23] K. A. Wilhelmi, K. Waltersson, *Acta Chemica Scandinavica*; 24 (1970) 3409.
- [24] J. Darriet, J. Galy, *Journal of Solid State Chemistry*; 4 (1972) 357.
- [25] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallographica Section C*; 42 (1986) 1467.
- [26] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, J. Gao, W. Lin, I. Wachs, *Science in China Series B: Chemistry*; 51 (2008) 551.
- [27] I. Baldychev, R. J. Gorte, J. M. Vohs, *Journal of Catalysis*; 269 397.
- [28] Tadeusz Machej , Marc Remy, Patricio Ruiz , B. Delmon, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 86* (1990) 723.
- [29] M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami, *The Journal of Physical Chemistry*; 87 (1983) 761.

- [30] M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, T. Ui, Y. Murakami, *The Journal of Physical Chemistry*; **87** (1983) 754.
- [31] T. Blasco, A. Galli, J. M. López Nieto, F. Trifiró, *Journal of Catalysis*; **169** (1997) 203.
- [32] P. Kalinkin, O. Kovalenko, O. Lapina, D. Khabibulin, N. Kundo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **178** (2002) 173.
- [33] J. M. López Nieto, A. Dejoz, M. I. Vazquez, *Applied Catalysis A: General*; **132** (1995) 41.
- [34] M. L. Occelli, R. S. Maxwell, H. Eckert, *Journal of Catalysis*; **137** (1992) 36.
- [35] A. Corma, J. M. L. Nieto, N. Paredes, M. Pérez, *Applied Catalysis A: General*; **97** (1993) 159.
- [36] B. Solsona, T. Blasco, J. M. López Nieto, M. L. Peña, F. Rey, A. Vidal-Moya, *Journal of Catalysis*; **203** (2001) 443.
- [37] B. Solsona, J. M. Lopez Nieto, U. Díaz, *Microporous and Mesoporous Materials*; **94** (2006) 339.
- [38] J. Haber, J. Stoch, M. Wojciechowska, *Surface and Interface Analysis*; **15** (1990) 711.
- [39] X. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B*; **102** (1998) 10842.
- [40] I. E. Wachs, *Catalysis Today*; **27** (1996) 437.
- [41] G. Busca, *Journal of Raman Spectroscopy*; **33** (2002) 348.
- [42] F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. De Beer, P. J. Gellings, *The Journal of Physical Chemistry*; **84** (1980) 2783.
- [43] G. Busca, *Materials Chemistry and Physics*; **19** (1988) 157.
- [44] A. A. Davydov, *Kinetics and Catalysis*; **34** (1993) 951.
- [45] T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, S. Yoshida, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*; **84** (1988) 2987.
- [46] G. Silversmit, J. A. van Bokhoven, H. Poelman, A. M. J. van der Eerden, G. B. Marin, M.-F. Reyniers, R. De Gryse, *Applied Catalysis A: General*; **285** (2005) 151.
- [47] D. E. Keller, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **8** (2006) 4814.
- [48] M. Cavalleri, K. Hermann, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, R. Herbert, C. Hess, A. Oestereich, J. Döbler, R. Schlögl, *Journal of Catalysis*; **262** (2009) 215.
- [49] M. Ruitenbeek, A. J. van Dillen, F. M. F. de Groot, I. E. Wachs, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *Topics in Catalysis*; **10** (2000) 241.
- [50] T. Blasco, J. M. López Nieto, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; **115** (1996) 187.
- [51] N. Das, H. Eckert, H. Hu, I. E. Wachs, J. F. Walzer, F. J. Feher, *The Journal of Physical Chemistry*; **97** (1993) 8240.
- [52] H. Eckert, G. Deo, I. E. Wachs, A. M. Hirt, *Colloids and Surfaces*; **45** (1990) 347.
- [53] L. R. Le Coustumer, B. Taouk, M. Le Meur, E. Payen, M. Guelton, J. Grimblot, *The Journal of Physical Chemistry*; **92** (1988) 1230.
- [54] B. M. Weckhuysen, I. P. Vannijvel, R. A. Schoonheydt, *Zeolites*; **15** (1995) 482.

- [55] U. Scharf, M. Schraml Marth, A. Wokaun, A. Baiker, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*; 87 (1991) 3299.
- [56] G. Catana, R. R. Rao, B. M. Weckhuysen, P. Van Der Voort, E. Vansant, R. A. Schoonheydt, *The Journal of Physical Chemistry B*; 102 (1998) 8005.
- [57] M. F. Hazenkamp, G. Blasse, *The Journal of Physical Chemistry*; 96 (1992) 3442.
- [58] M. Anpo, M. Sunamoto, M. Che, *The Journal of Physical Chemistry*; 93 (1989) 1187.
- [59] G. Busca, E. Giamello, *Materials Chemistry and Physics*; 25 (1990) 475.
- [60] J.M. López Nieto, G. Kremenec, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis A: General*; 61 (1990) 235.
- [61] C. Hess, *Journal of Catalysis*; 248 (2007) 120.
- [62] F. Klose, T. Wolff, H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, Y. Suchorski, M. Piórkowska, H. Weiss, *Journal of Catalysis*; 247 (2007) 176.
- [63] A. Corma, J. M. L. Nieto, N. Paredes, *Journal of Catalysis*; 144 (1993) 425.
- [64] G. Deo, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry*; 95 (1991) 5889.
- [65] I. Muylaert, P. Van Der Voort, *Physical Chemistry Chemical Physics*; 11 (2009) 2826.
- [66] T. Ono, Y. Tanaka, T. Takeuchi, K. Yamamoto, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; 159 (2000) 293.
- [67] A. Martin, U. Bentrup, G.-U. Wolf, *Applied Catalysis A: General*; 227 (2002) 131.
- [68] U. Bentrup, A. Martin, G.-U. Wolf, *Catalysis Today*; 78 (2003) 229.
- [69] S. Takenaka, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, *Catalysis Letters*; 44 (1997) 67.
- [70] D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, V. I. Zaikovskii, O. B. Lapina, A. A. Ivanov, S. I. Reshetnikov, A. Renken, *Applied Catalysis A: General*; 202 (2000) 243.
- [71] A. Galli, J. M. López Nieto, A. Dejoz, M. I. Vazquez, *Catalysis Letters*; 34 (1995) 51.
- [72] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *Catalysis Today*; 118 (2006) 315.
- [73] A. E. Lewandowska, M. Calatayud, E. Lozano-Diz, C. Minot, M. A. Bañares, *Catalysis Today*; 139 (2008) 209.
- [74] A. J. van Hengstum, J. Pranger, J. G. van Ommen, P. J. Gellings, *Applied Catalysis*; 11 (1984) 317.
- [75] P. Malet, A. Muñoz-Páez, C. Martín, V. Rives, *Journal of Catalysis*; 134 (1992) 47.
- [76] M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*; 208 (2002) 139.
- [77] C. L. Pieck, S. del Val, M. López Granados, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, *Langmuir*; 18 (2002) 2642.
- [78] S. H. Lee, H. M. Cheong, M. J. Seong, P. Liu, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb, *Solid State Ionics*; 165 (2003) 111.
- [79] G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Critical Reviews in Surface Chemistry*; 4 (1994) 141.
- [80] J. G. Eon, R. Olier, J. C. Volta, *Journal of Catalysis*; 145 (1994) 318.
- [81] P. Concepción, M. T. Navarro, T. Blasco, J. M. López Nieto, B. Panzacchi, F. Rey, *Catalysis Today*; 96 (2004) 179.
- [82] C. Quijada, F. J. Huerta, E. Morallón, J. L. Vázquez, L. E. A. Berlouis, *Electrochimica Acta*; 45 (2000) 1847.
- [83] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, *Journal of Catalysis*; 148 (1994) 501.

- [84] Y. Zhang, M. Meisel, A. Martin, B. Lucke, K. Witke, K.-W. Brzezinka, *Chemistry of Materials*; **9** (1997) 1086.
- [85] G. Mestl, *Journal of Raman Spectroscopy*; **33** (2002) 333.
- [86] M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **4** (2002) 812.
- [87] G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell, *The Journal of Physical Chemistry*; **94** (1990) 4240.
- [88] D. E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, *Vibrational Spectroscopy*; **43** (2007) 140.
- [89] C. Piccirillo, R. Binions, I. P. Parkin, *Chemical Vapor Deposition*; **13** (2007) 145.
- [90] M. V. Martínez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Catalysis Today*; **118** (2006) 279.
- [91] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*; **39** (1983) 641.
- [92] E. Heracleous, M. Machli, A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **232** (2005) 29.
- [93] V. R. Porter, W. B. White, R. Roy, *Journal of Solid State Chemistry*; **4** (1972) 250.
- [94] X. Gao, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B*; **104** (2000) 1261.
- [95] Z. Wu, H.-S. Kim, P. C. Stair, S. Rugmini, S. D. Jackson, *The Journal of Physical Chemistry B*; **109** (2005) 2793.
- [96] J. Jimenez-Jimenez, M. Rubio-Alonso, D. E. Quesada, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Journal of Materials Chemistry*; **15** (2005) 3466.
- [97] J. Le Bars, J. C. Védrine, A. Auroux, S. Trautmann, M. Baerns, *Applied Catalysis A: General*; **119** (1994) 341.
- [98] L. E. Briand, O. P. Tkachenko, M. Guraya, X. Gao, I. E. Wachs, W. Grã¼nert, *The Journal of Physical Chemistry B*; **108** (2004) 4823.
- [99] L. D. Krenzke, G. W. Keulks, *Journal of Catalysis*; **64** (1980) 295.
- [100] J.F. Moulder , W.F. Stickle, P.E. Sobol, K. D. Bomben, *Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS data*, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, **1992**.
- [101] B. G. Kim, W. D. Ju, I. Kim, H. C. Woo, D. W. Park, *Solid State Ionics*; **172** (2004) 135.
- [102] S. Yasyerli, G. Dogu, I. Ar, T. Dogu, *Chemical Engineering Science*; **59** (2004) 4001.
- [103] K. T. Li, Z. H. Chi, *Applied Catalysis A: General*; **206** (2001) 197.
- [104] K. T. Li, T. Y. Chien, *Catalysis Letters*; **57** (1999) 77.
- [105] K. T. Li, M. Y. Huang, W. D. Cheng, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; **35** (1996) 621.
- [106] K. T. Li, Z. H. Chi, *Applied Catalysis B: Environmental*; **31** (2001) 173.
- [107] S. Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu, *Catalysis Today*; **117** (2006) 271.
- [108] D. W. Park, B. K. Park, D. K. Park, H. C. Woo, *Applied Catalysis A: General*; **223** (2002) 215.
- [109] M. I. Kim, D. W. Park, S. W. Park, X. Yang, J. S. Choi, D. J. Suh, *Catalysis Today*; **111** (2006) 212.
- [110] K. T. Li, C. H. Huang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; **45** (2006) 7096.

- [111] D. W. Park, B. H. Hwang, W. D. Ju, M. I. Kim, K. H. Kim, H. C. Woo, *Korean Journal of Chemical Engineering*; 22 (2005) 190.
- [112] D. K. Park, Y. G. Cho, D. W. Park, H. C. Woo, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*; 74 (2001) 57.
- [113] J. S. Chung, S. C. Paik, H. S. Kim, D. S. Lee, I. S. Nam, *Catalysis Today*; 35 (1997) 37.
- [114] N. M. Dobrynkin, A. A. Davydov, M. V. Batygina, A. A. Budneva, *Russian journal of physical chemistry*; 72 (1998) 913.
- [115] F. Théobald, R. Cabala, J. Bernard, *C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C*; 269 (1969) 1209.
- [116] G. Grymonprez, L. Fiermans, J. Venink, *Acta Crystallographica Section A*; 33 (1977) 834.
- [117] S. Yamazaki, C. Li, K. Ohoyama, M. Nishi, M. Ichihara, H. Ueda, Y. Ueda, *Journal of Solid State Chemistry*; 183 (2010) 1496.
- [118] T. Miyake, T. Doi, *Applied Catalysis A: General*; 131 (1995) 43.
- [119] A. Andersson, J.-O. Bovin, P. Walter, *Journal of Catalysis*; 98 (1986) 204.
- [120] R. D. Srivastava, A. B. Stiles, G. A. Jones, *Journal of Catalysis*; 77 (1982) 192.
- [121] A. Baiker, P. Zollinger, *Applied Catalysis*; 10 (1984) 231.
- [122] A. Bielanski, J. Piwowarczyk, J. Pozniczek, *Journal of Catalysis*; 113 (1988) 334.
- [123] J. Seoane, P. Boutry, R. Montarnal, *Journal of Catalysis*; 63 (1980) 182.
- [124] U. S. Ozkan, G. Karakas, B. T. Schilf, S. Ang, *Studies in Surface Science and Catalysis*; 110 (1997) 471.
- [125] J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski, *Journal of Catalysis*; 102 (1986) 52.
- [126] D. V. Fikis, W. J. Murphy, R. A. Ross, *Canadian Journal of Chemistry*; 57 (1979) 2464.
- [127] U. Bentrup, A. Martin, G.-U. Wolf, *Thermochimica Acta*; 398 (2003) 131.
- [128] F. Ivars, B. Solsona, P. Botella, M. D. Soriano, J. M. López Nieto, *Catalysis Today*; 141 (2009) 294.



4. Estudios *in-situ* y *operando*: XAS y Raman para la oxidación parcial de H_2S

4.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

Como se ha visto en el capítulo anterior, en todos los casos en los que los catalizadores presentaban cristales de V₂O₅, la caracterización de los catalizadores usados sugería la presencia de una fase cristalina parcialmente reducida, V₄O₉, la cual aparentemente podría ser estable en condiciones de reacción. Pero en todos los casos, esta fase se ha detectado en condiciones *ex situ*. Por otra parte, tanto los catalizadores usados como los materiales sintetizados con fase V₄O₉, se oxidaban parcialmente al cabo de algunas semanas a temperatura ambiente. Por tanto, puede ser que en realidad la fase cristalina que se observa después de reacción fuese la consecuencia de una reducción más profunda durante la reacción y una posterior reoxidación para dar lugar a la formación del V₄O₉. Por todo ello, se decidió estudiar las modificaciones del catalizador empleando condiciones operando (locución latina que significa en condiciones de operación) para los catalizadores más representativos [1].

En efecto, se denomina “condiciones operando” cuando la medida de caracterización del sólido se lleva a cabo durante la reacción al mismo tiempo que se estudia la formación de los productos de reacción. Es, por tanto, una medida directa de caracterización que nos ayuda a explicar cómo se está comportando el catalizador en reacción. El término surgió en el año 2000 [1] con el objetivo de designar una serie de experiencias espectroscópicas en las que el catalizador que se analizaba se exponía en las condiciones de reacción y se registraban los espectros a tiempo real durante dicha exposición, siguiendo así la reacción catalítica.

En los últimos años, se ha propuesto el empleo de la espectroscopía Raman [1-19] y de la espectroscopía de absorción de Rayos X (XAS) [20-31] para el conocimiento de la estructura de las especies vanadio en catalizadores másicos y soportados. En algunos de ellos, se ha propuesto también el empleo de métodos in situ de caracterización [16-19, 28-31]. Pero sólo hace muy pocos años han comenzado a publicarse estudios de caracterización de catalizadores con vanadio en condiciones operando, lo que puede ser de gran interés para las reacciones de oxidación selectiva dado que el vanadio puede

cambiar su estado de oxidación y/o agregación dependiendo de las condiciones de reacción [32-45].

En este sentido, en el presente trabajo de investigación se ha estudiado la reacción de oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental sobre catalizadores de vanadio empleando como técnicas de caracterización la espectroscopía Raman y la espectroscopía de absorción de Rayos X (XAS). En ambos casos se emplearon celdas específicas para poder llevar a cabo la reacción (en condiciones de temperatura y presiones parciales de los reactivos en condiciones similares a las empleadas para el estudio de las propiedades catalíticas del capítulo anterior).

4.2 Estudio mediante espectroscopía Raman

El sistema de reacción empleado para estudiar mediante espectroscopía Raman el comportamiento del catalizador durante los experimentos catalíticos de oxidación parcial de H₂S a azufre elemental, en condiciones *operando*, empleando catalizadores de vanadio, ha sido descrito en el apartado 2.3.11. La actividad catalítica de los catalizadores se ha evaluado a presión atmosférica, a una temperatura de 200°C. Empleando una alimentación de H₂S/aire/He con una relación molar 1,2/5/93,8 respectivamente. Por otro lado, también se han realizados experimentos de reducción reoxidación a distintas temperaturas con los catalizadores más representativos.

Como se ha descrito anteriormente se ha empleado un micro reactor de cuarzo (6 mm de diámetro, 200 mm de longitud) equipado de un horno. El horno posee un pequeño orificio para permitir focalizar la muestra con el láser. En la figura 4.1 se muestra una imagen del reactor y del horno empleados para realizar estos experimentos.

Estos experimentos se realizaron sobre los catalizadores basados en vanadio más representativos como son los soportados sobre Al₂O₃ con un contenido de vanadio del 12% (12VAI) y sobre PPH con el mismo contenido en vanadio (12VPPH). De manera comparativa se han estudiado también los óxidos másicos (V₂O₅ y V₄O₉).



Figura 4.1: Reactor y horno empleado para realizar los experimentos en condiciones operando mediante espectroscopía Raman.

4.2.1 Estudio de los catalizadores en condiciones de reacción

En la figura 4.2 se muestran los espectros Raman en condiciones operando, así como los correspondientes resultados catalíticos, realizados para el catalizador 12VPPH durante la oxidación selectiva de H_2S con el tiempo de reacción (desde 0 a 180 minutos) y una temperatura de reacción de 200°C .

El espectro Raman del catalizador 12VPPH a 200°C antes de incorporarse la mezcla de reacción (es decir sólo en una corriente de helio) muestra las mismas bandas que el espectro Raman del catalizador fresco (bandas a 998 , 706 , 530 , 489 , 410 cm^{-1}), indicando la presencia mayoritaria de cristales de V_2O_5 . Sin embargo, las bandas relativas al V_2O_5 desaparecen sólo algunos minutos después de poner en contacto la mezcla de reacción y el catalizador, apareciendo una nueva banda a 900 cm^{-1} . Esta banda se observa durante todo el tiempo que duró el experimento (180 min de reacción).

Como se mencionó en el capítulo anterior, la banda a 900 cm^{-1} es similar a la banda que observábamos en caracterización de los catalizadores usados en reacción. Por tanto, de acuerdo a lo indicado anteriormente, la banda a 900 cm^{-1} puede asignarse al V_4O_9 . Por otro lado, y a partir de estos resultados, se puede concluir que el óxido de vanadio no estequiométrico se forma durante la oxidación parcial de H_2S a 200°C .

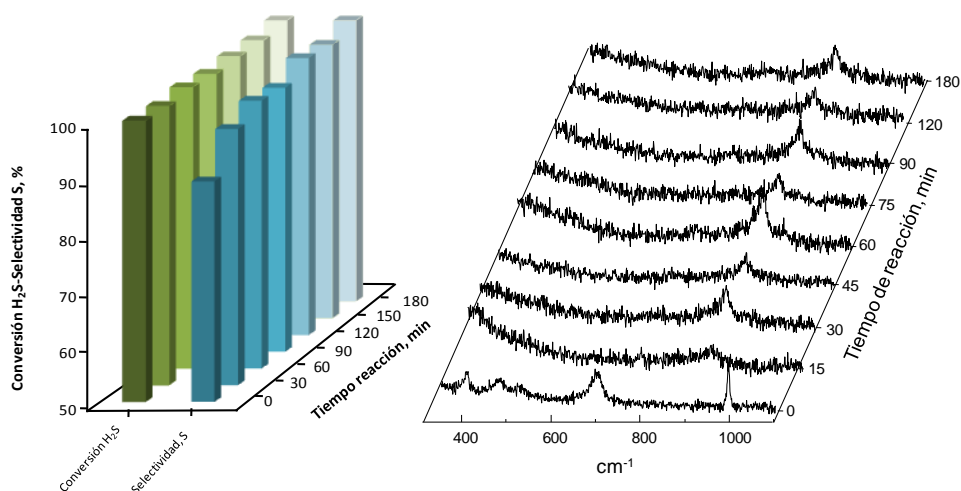


Figura 4.2: Espectros Raman operando (derecha) del catalizador 12VPPH durante la oxidación parcial de H₂S y los correspondientes resultados catalíticos, conversión H₂S (■) y selectividad a azufre elemental (■) (izquierda).

Debemos señalar que la banda Raman a 900 cm⁻¹, característica del V₄O₉ [46], sólo se observa cuando excitamos con una radiación láser de 785 nm mientras que no se observa cuando excitamos con un láser de longitud de onda de 514 nm [47]. Este efecto, puede explicarse por efectos de resonancia en los óxidos de vanadio reducidos. En ese sentido, debemos señalar que el estudio de óxidos metálicos parcialmente reducidos se puede llevar a cabo sólo si se elige la longitud de onda de excitación adecuada. En este sentido, Mestl y col. [48, 49] han mostrado efectos de resonancia similares a los que se observan en nuestro caso, durante el estudio por espectroscopía Raman de óxidos de molibdeno parcialmente reducidos. Así, ellos observaron los efectos de resonancia en óxidos de molibdeno no estequiométrico cuando emplearon un laser He-Ne (632,8 nm, 1,96 eV), en contraste con los láseres que se emplean normalmente para el estudio de óxidos estequiométricos: Nd:YAG (532nm, 2,33 eV) o de ion Argón (514 nm, 2,41 eV) [49]. Estos efectos de resonancia descritos para óxidos del tipo MoO_{3-x} se han explicado por el acoplamiento de la frecuencia del laser con la banda de transferencia de carga (de cerca de 2eV).

En ese sentido señalar que, la introducción de defectos en óxidos estequiométricos da lugar a conductividad eléctrica: las fases MoO_{3-x} ($2 < x < 3$) son semiconductores, mientras que MoO₂ tiene propiedades metálicas. Las bandas de absorción a bajas energías en óxidos no estequiométricos se observan a 2 eV debido a la transiciones de transferencia de carga ente valencias para los sistemas Mo⁵⁺-O-Mo⁶⁺ y Mo⁵⁺-Mo⁶⁺ [50]. En este sentido, estas bandas se han observado a 2,48 eV y 2,13; 2,42 y 1,3 eV para MoO₂ y Mo₄O₁₁, respectivamente.

Por otro lado, en la figura 4.2 también se muestran los resultados catalíticos obtenidos durante las medidas en condiciones operando Raman-GC. Se observa como la conversión de H₂S es estable con el tiempo de reacción, consiguiendo valores cercanos al 100%. Estos resultados catalíticos son similares a los observados con este catalizador en un reactor de lecho fijo.

Por otro lado, en todos los casos, el azufre es el producto principal de la reacción mientras que el SO₂ solo se observa como minoritario. Sin embargo, si se han observado pequeñas diferencias en la relación S/SO₂ con el tiempo de reacción. Así, inicialmente se observa una selectividad a SO₂ del 8%. En cambio al aumentar el tiempo de reacción la selectividad a SO₂ disminuye hasta alcanzar valores del 1% (Fig. 4.2). Quizás el hecho de que el catalizador se vaya reduciendo con el tiempo promueva una menor extensión de la reacción consecutiva ($S + O_2 \rightarrow SO_2$).

En la figura 4.3 se muestran los espectros Raman en condiciones operando y sus resultados catalíticos sobre la muestra 12VAI durante la oxidación selectiva de H₂S con el tiempo de reacción, desde 0 a 180 minutos.

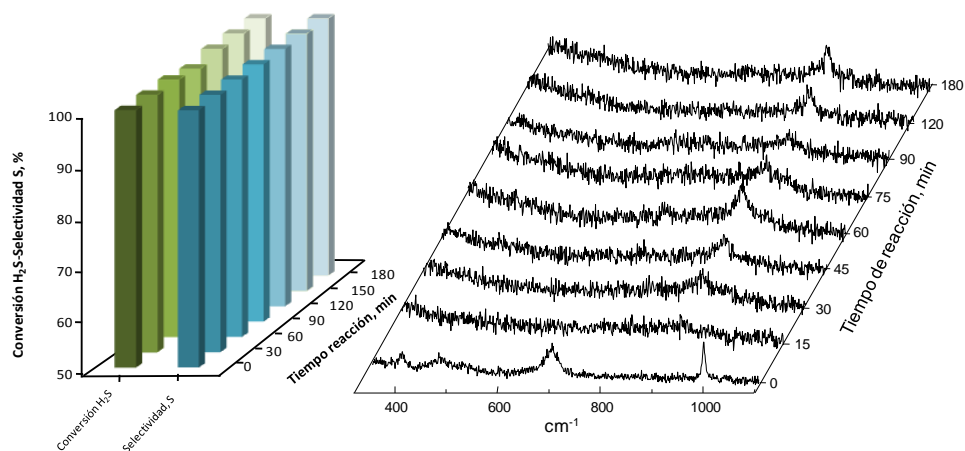


Figura 4.3: Espectros Raman operando (derecha) del catalizador 12VAI durante la oxidación parcial de H_2S y los correspondientes resultados catalíticos, conversión H_2S (■) y selectividad a azufre elemental (■) (izquierda).

Se observan resultados similares a los obtenidos con el catalizador 12VPPH. Es decir, se observa la reducción de los cristales de V_2O_5 a V_4O_9 (banda a 900 cm^{-1}) cuando el catalizador es sometido a las condiciones de reacción. Esta nueva fase formada es estable durante todo el periodo estudiado (180 minutos).

Por otro lado, en la figura 4.3 también se muestran los resultados catalíticos obtenidos durante las medidas en condiciones operando Raman-GC. Se observa una conversión y selectividad al producto deseado, es decir al azufre, estable en todo el intervalo estudiado, consiguiendo valores cercanos al 100% para ambos casos. En este sentido, debemos indicar que un comportamiento similar se observa cuando el test catalítico se realiza en un reactor de lecho fijo.

Los espectros Raman del V_2O_5 puro muestran un comportamiento similar durante el tratamiento con la mezcla de reacción (figura 4.4). El espectro Raman de la muestra a 200°C en una corriente de helio muestra las bandas características del V_2O_5 bulk ($998, 706, 530, 489, 410\text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, después de 15 minutos en contacto con la mezcla de reacción, se observa la aparición de una nueva banda a 900 cm^{-1} . Esta banda coexiste con las bandas características del V_2O_5 . Por tanto, a los 15 minutos de reacción se observa una

reducción parcial de los cristales de V₂O₅, en cambio al aumentar el tiempo de reacción, las bandas características del V₂O₅ desaparecen, mientras que la banda a 900 cm⁻¹ característica del V₄O₉ permanece en todo el estudio.

Comparando estos resultados con los catalizadores soportados vemos un comportamiento similar, exceptuando que la reducción a V₄O₉ en los catalizadores soportados es más rápida. Esto puede ser debido a que los cristales de V₂O₅ en los catalizadores soportados son más pequeños que en el óxido de vanadio puro.

Por otro lado, en la figura 4.4 también se muestran los resultados catalíticos obtenidos durante las medidas en condiciones operando Raman-GC. Se observa como la conversión de H₂S disminuye en los primeros minutos de reacción pasando de un 92% a un 75%. Sin embargo, la selectividad a azufre aumenta en los primeros minutos de reacción pasando de un 93% a un 99%. Este cambio en la actividad catalítica y en la selectividad está asociado a la transformación del V₂O₅ en V₄O₉. Una vez el V₄O₉ es formado en las condiciones de reacción se observa que la actividad catalítica y la selectividad permanecen constantes en el tiempo de reacción estudiados. En este sentido, debemos indicar que un comportamiento similar se observa cuando el test catalítico se realiza en un reactor de lecho fijo.

A la vista de los resultados obtenidos se puede decir que el V₂O₅ es más activo que el V₄O₉ pero no es estable debido a que se reduce en las condiciones de reacción estudiadas. Sin embargo, esta disminución en la conversión implica un aumento en la selectividad, es decir, el V₄O₉ parece ser un catalizador selectivo para la formación de azufre elemental, además de ser activo y estable en las condiciones de reacción.

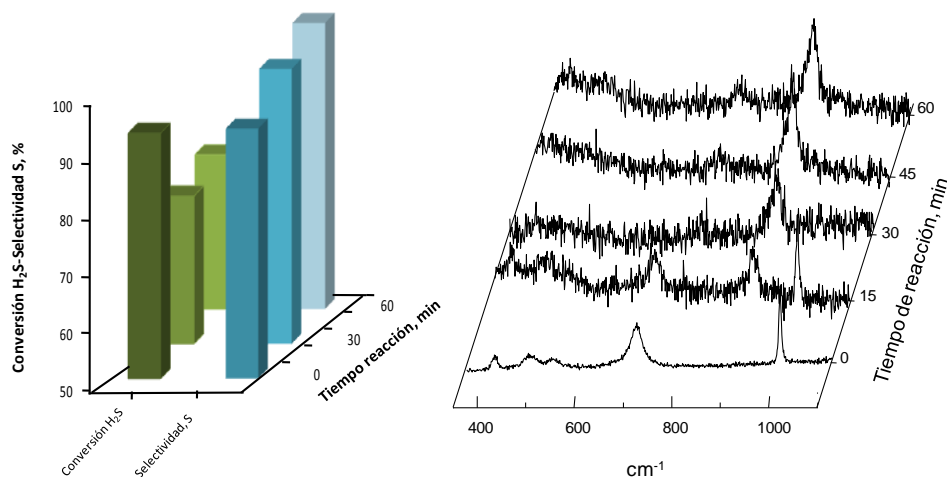


Figura 4.4: Espectros Raman operando (derecha) del catalizador V_2O_5 durante la oxidación parcial de H_2S y los correspondientes resultados catalíticos, conversión H_2S (■) y selectividad a azufre elemental (■) (izquierda).

Para comprobar la estabilidad del V_4O_9 , se realizó el mismo experimento que en los casos anteriores con un catalizador de V_2O_5 reducido con una mezcla de alcohol isobutílico y alcohol bencílico de relación 1. La reducción se llevó a cabo durante 4 horas.

El espectro Raman de la muestra a 200°C en una corriente de helio muestra la banda a 900 cm^{-1} , la cual indica la presencia de V_4O_9 . Esta banda se observa durante todos los experimentos (después de 180 min de reacción). Con los resultados obtenidos, se puede concluir que el óxido de vanadio no estequiométrico es estable durante la oxidación parcial de H_2S a 200°C .

Por otro lado, en la figura 4.5 se muestra también los resultados catalíticos, en ellos se puede apreciar que la conversión de H_2S es estable durante todo el periodo estudiado además alcanza valores cercanos al 100%. Del mismo modo la selectividad a azufre elemental es estable y cercana al 100% en todo el periodo de tiempo estudiado.

A la vista de estos resultados podemos decir, que el V_2O_5 se reduce, aparentemente, a V_4O_9 en condiciones de reacción. Y, por tanto, esta fase sería la fase activa, selectiva y estable en las condiciones de reacción estudiadas.

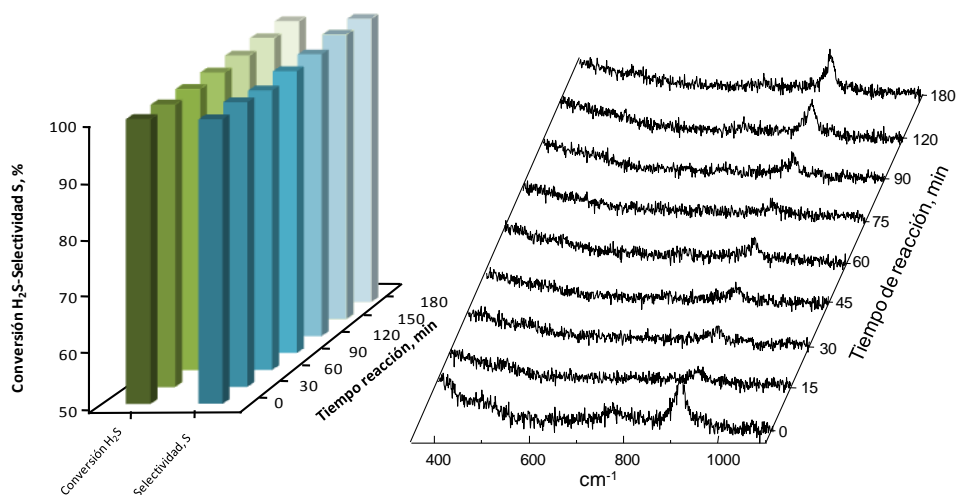


Figura 4.5: Espectros Raman operando (derecha) del catalizador V_4O_9 durante la oxidación parcial de H_2S y los correspondientes resultados catalíticos, conversión H_2S (■) y selectividad a azufre elemental (■) (izquierda).

4.2.2 Estudio de reducción-reoxidación

Una vez estudiado los catalizadores más representativos en las condiciones de reacción, se realizó un estudio de reducción – reoxidación para el óxido de vanadio puro a tres temperaturas diferentes (180, 200 y 220°C), y para el catalizador 12VPPH a dos temperaturas diferentes (180 y 200°C). Estos experimentos se realizaron pasando inicialmente una corriente de H_2S al 1% (reducción) y posteriormente una corriente de aire, con un flujo total de 25 ml/min (reoxidación).

En las figuras 4.6, se muestran los espectros Raman durante de reducción y la reoxidación del V_2O_5 a 180°C, mientras que en la figura 4.7 se muestran los espectros Raman durante de reducción y la reoxidación del V_2O_5 a 200 y 220°C.

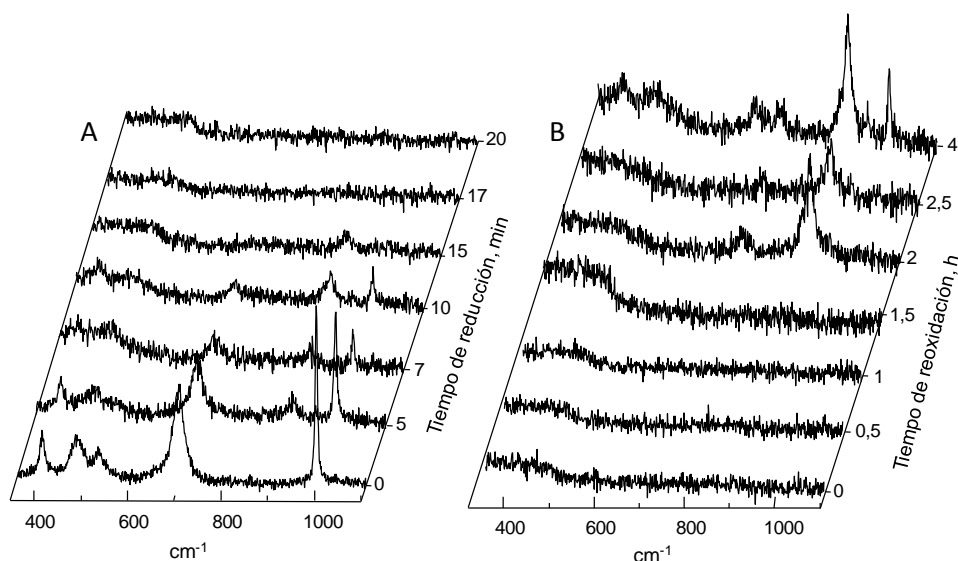


Figura 4.6: Espectros Raman in-situ del catalizador V_2O_5 durante la reducción con H_2S (A) y durante la reoxidación con aire (B) a 180°C .

Inicialmente, se observa las bandas características del V_2O_5 (998, 706, 530, 489, 410 cm^{-1}). Sin embargo, después de algunos minutos en contacto con la mezcla de reacción, las bandas relativas al V_2O_5 van disminuyendo y se aprecia la aparición de la banda a 900 cm^{-1} . Sin embargo, la banda a 900 cm^{-1} ya no se observa a los 17 min de reducción (Fig. 4.6 A). Por tanto, V_2O_5 se reduce inicialmente V_4O_9 , pero probablemente éste continúa reduciéndose a tiempos más largos. Por otro lado, de los espectros Raman durante la reoxidación, se observa la formación de V_4O_9 a las 2 h, mientras que la formación de V_2O_5 se produce a las 4 h (Fig. 4.6 B).

De los resultados a 200 y 220°C se puede concluir que, a medida que aumenta la temperatura, la reducción es más rápida. Así, si se necesitan 15 minutos para la reducción completa a 180°C , para obtener sólo V_4O_9 , esta reducción se ve a los 8 minutos si la reducción se lleva a cabo a 200°C , ó a los 5 minutos si esta se lleva a cabo a 220°C .

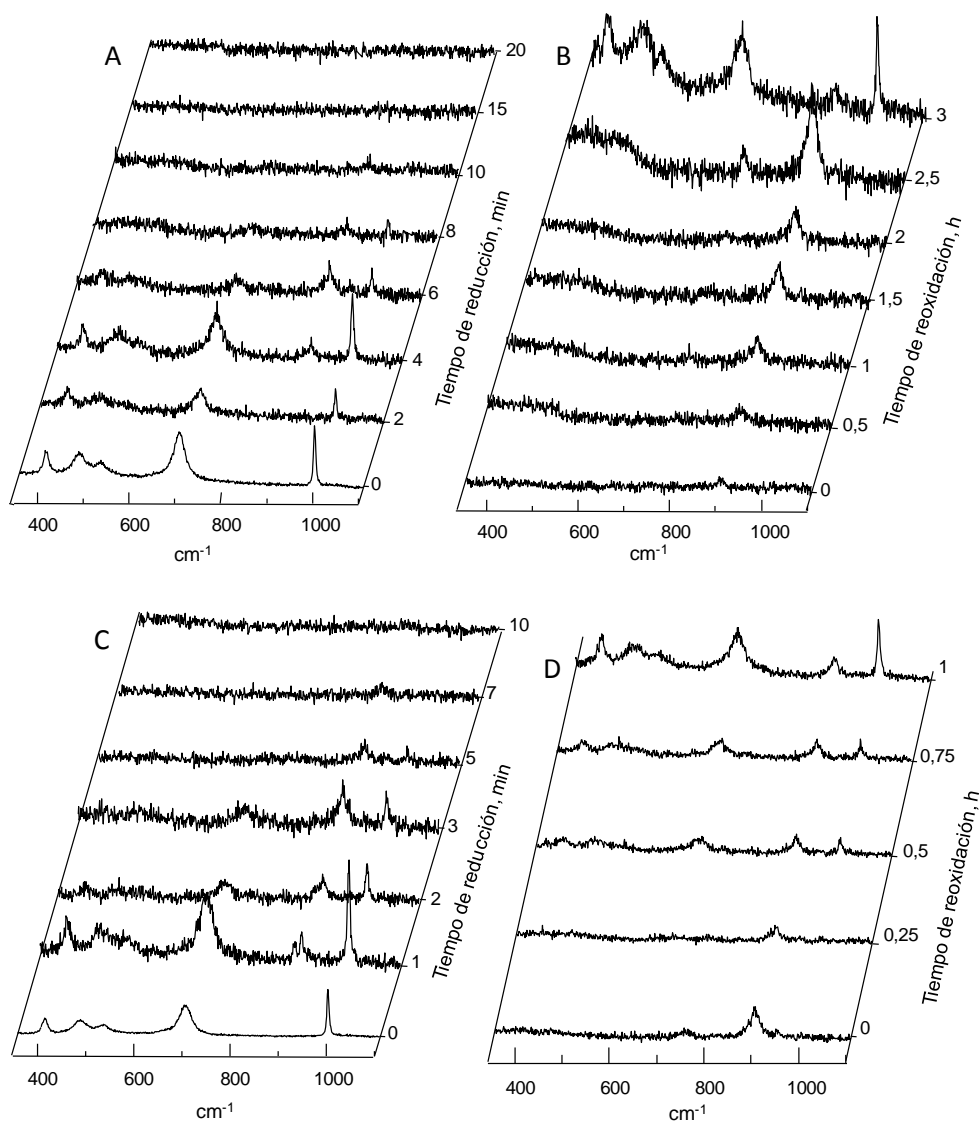


Figura 4.7: Espectros Raman in-situ del catalizador V_2O_5 durante la reducción con H_2S (A, C) y durante la reoxidación con aire (B, D): temperatura: 200°C (A, B); 220°C (C, D).

Por otro lado, en todos los casos, se observa la desaparición total de todas las bandas, lo que sugiere que el catalizador se debe reducir a un estado de oxidación medio para el vanadio menor de 4,5 (que es el valor que corresponde al V_4O_9).

En los espectros de reoxidación figuras 4.6 y 4.7 se observa cómo la reoxidación del catalizador, con la formación de las fases cristalinas con estados de oxidación más alto, aumenta con el incremento de la temperatura de tratamiento en presencia de aire. Así, cuando el catalizador es reoxidado a 220°C la presencia de ambas fases (V₂O₅ y V₄O₉) se produce a 1 hora, mientras que para la reoxidación a 180°C son necesarias 4 horas para poder ver las bandas de vibración características del V₂O₅.

Con el fin de estudiar si existen diferencias apreciables en el comportamiento redox cuando se hace el estudio con un catalizador soportado, se han hecho experimentos similares con el catalizador soportado sobre el fosfato de circonio mesoporoso, 12VPPH, (Fig. 4.8). En general, se pueden observar tendencias similares a las observadas para el V₂O₅. Si bien la reducción parece ser mucho más rápida en el caso del catalizador soportado. En efecto, después de 2 minutos en contacto con H₂S, desaparecen todas las bandas relacionadas con la presencia de V₂O₅. Por otra parte, la intensidad de la banda a 900 cm⁻¹, relacionada con la formación de V₄O₉, es muy baja. Estos resultados sugieren que el tamaño de cristal del óxido de vanadio tiene una influencia en la velocidad de reducción, y por tanto, dado que el catalizador soportado presenta tamaño de partículas del óxido inferiores presenta velocidades de reducción más altas. Por otra parte, la velocidad de reoxidación parece seguir la misma tendencia siendo mayor en el catalizador soportado.

Por tanto, la formación de V₄O₉ depende de las condiciones de reacción, y está favorecida durante la reacción de oxidación (es decir con mezclas H₂S/aire). Además es necesaria la presencia de oxígeno en la corriente alimentada para que el V₄O₉ sea estable, porque en ausencia de oxígeno en la mezcla de reacción se favorece la reducción del V₄O₉ con la posible formación de VO₂.

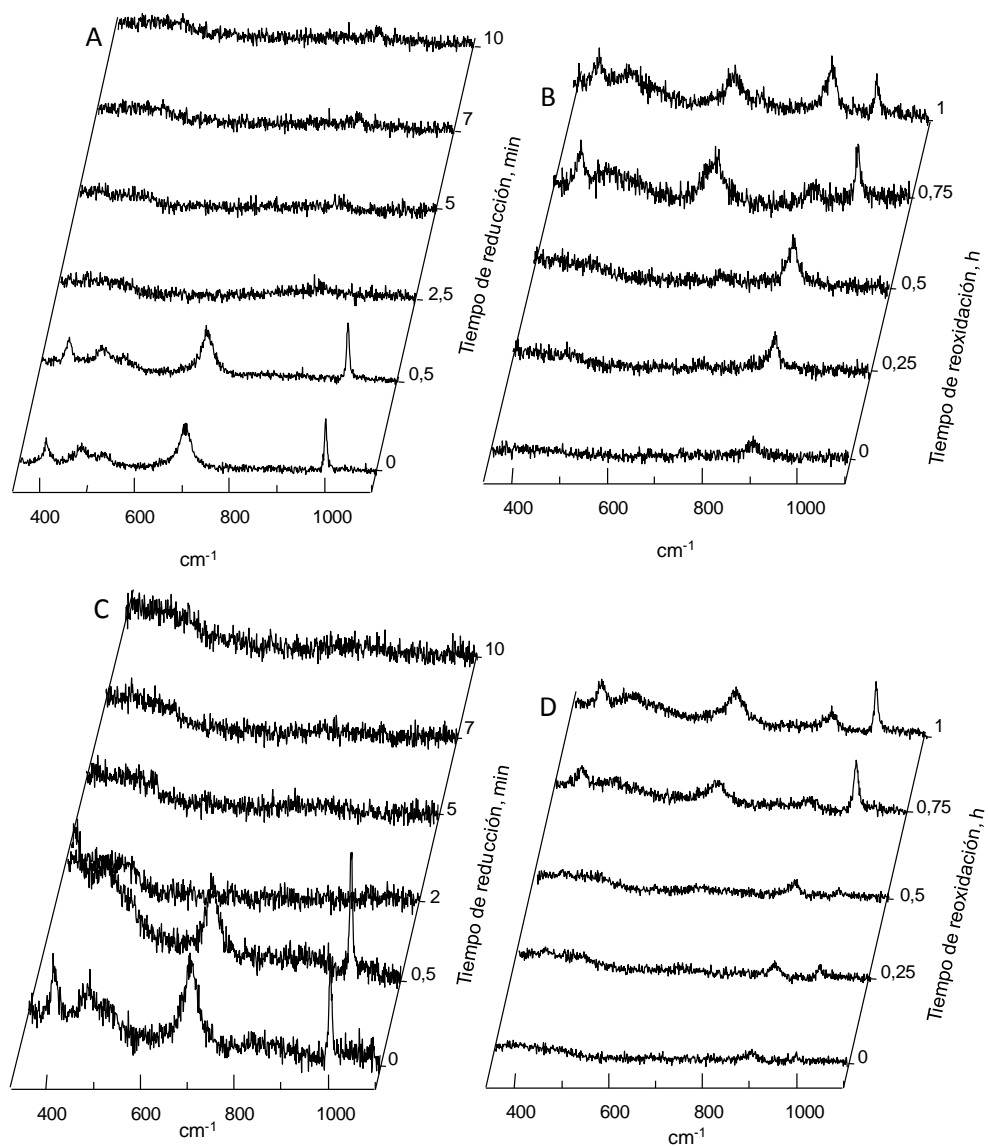


Figura 4.8: Espectros Raman in-situ del catalizador 12VPPH durante la reducción con H_2S (A, C) y durante la reoxidación con aire (B, D): temperatura: 180°C (A, B); 200°C (C, D).

4.3 Estudio mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

Como se ha mencionado anteriormente, la banda Raman a 900 cm⁻¹ parece ser característica del V₄O₉. Pero ésta solo puede observarse cuando el espectro se toma empleando un láser de 785 nm, mientras que no se observa cuando excitamos con un láser de longitud de onda de 514 nm. Por tanto, y con el fin de cerciorarnos que los resultados que hemos obtenidos son fiables, y con el fin de seguir adecuadamente los cambios en los estados de oxidación de vanadio, nos pareció conveniente llevar a cabo un estudio similar pero empleando la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), con la que podemos determinar las características de los centros activos, tanto su estado de oxidación como su coordinación.

Los experimentos de XAS se llevaron a cabo en la celda descrita en el capítulo 2 en la línea SuperXas del SLS (Villigen, Suiza). La actividad catalítica de los catalizadores se ha evaluado a presión atmosférica, a una temperatura de 200°C. Empleando una alimentación de H₂S/aire/He con una relación molar 1,2/5/93,8 respectivamente. Como se ha descrito las medidas se realizaron en una celda de infrarrojos comercial modificada (Specac), equipada con ventanas de kapton. En la figura 4.9 se muestra una imagen de la celda empleada para realizar estos experimentos. Esta celda puede ser calentada hasta 400°C y puede incorporarse mezclas de gases. Para ello se instaló un conjunto de medidores de flujo másico para obtener las composiciones de los gases deseadas.



Figura 4.9: Celda empleada para realizar los experimentos en condiciones operando mediante espectroscopía de absorción de Rayos X (XAS).

Estos experimentos se realizaron sobre los catalizadores con óxido de vanadio más representativos. Es decir, con contenidos de vanadio del 8 y 12% en peso de vanadio, y soportados sobre alúmina o fosfato de circonio mesoporoso (PPH). Y, con fines comparativos, se han estudiado también óxidos de vanadio másicos: V₂O₅ y V₄O₉.

Destacar que se ha realizado un estudio comparativo, y no cuantitativo de los espectros obtenidos y que no se han llevado a cabo simulaciones o procesos de ajuste, en parte debido a la propia complejidad de los sistemas estudiados, por lo que se compararán directamente tanto la zona de la región XANES como las transformadas de Fourier de la región EXAFS.

La característica principal en los espectros XANES es el pre-pico. Según Wong y col. [26], el pre-pico se debe a una transición dipolo prohibida entre el orbital 1s → 3d, la cual llega a ser permitida debida a la eliminación del centro de inversión alrededor del átomo de vanadio. Por tanto, cuando la simetría alrededor del átomo de vanadio va disminuyendo de octaédrica perfecta → octaédrica distorsionada → piramidal de base cuadrada → tetragonal, la intensidad del pre-pico incrementa drásticamente al ir disminuyendo la simetría. Por ello, la intensidad del pre-pico nos da información acerca de la coordinación del átomo de vanadio. Por otra parte la posición del pre-pico y del pico principal, nos dará información del estado de oxidación el vanadio: estos se desplazan hacia energías mayores cuando incrementa el estado de oxidación [26].

Tabla 4.1: Posiciones de energía en los espectros XANES del pico K del vanadio

Fase	Posición del pre-pico (eV)	Posición del pico principal (eV)	Ref.
NH ₄ VO ₃	5469,6/5470,6	5481,1/5480,6	[22, 28]
V ₂ O ₅	5471,5/5471,1	5481,4	[22, 28]
V ₆ O ₁₃	5471,3	5480,8	[22]
VO ₂	5470,3	5478,5	[22]
VOSO ₄	5470,7/5469,3	5479,3/5477,7	[22, 28]
VO _x /Al ₂ O ₃ ^a	5469,4	—	[20]

^a 17,5 wt% en peso de vanadio

En la tabla se muestran de forma comparativa los valores del pre-pico y del pico principal, propuesta por diferentes autores a compuestos característicos con vanadio.

4.3.1 Estudio de los catalizadores en condiciones de reacción

En primer lugar se estudiaron los óxidos de vanadio másicos. En la figura 4.10 y 4.11 se muestran los espectros XANES en condiciones operando sobre las muestras de referencia V₂O₅ y V₄O₉, respectivamente, durante la oxidación selectiva de H₂S con el tiempo de reacción, desde 0 a 90 minutos.

El espectro XANES del V₂O₅ a 200°C en una corriente de helio (Fig. 4.10, espectro a) presenta un pre-pico a 5470,6 eV y un pico principal a 5483,7 eV. De acuerdo con resultados XANES previos para compuestos de vanadio [22] estos picos son característicos del V₂O₅ cristalino.

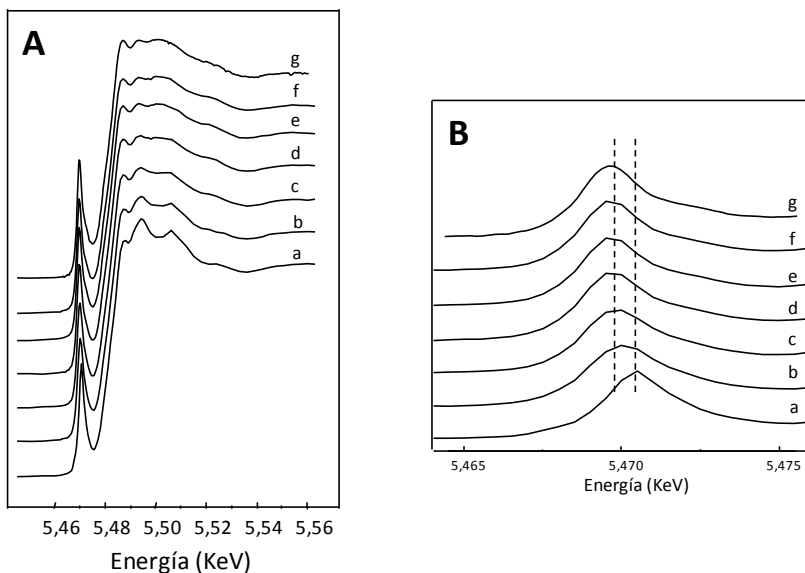


Figura 4.10: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador V₂O₅ a diferentes tiempos de reacción (A). Ampliación de la región del pre-pico (B). Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a un tiempo de reacción (en min) de 15 (b), 30 (c), 45 (d), 60 (e), 75 (f) y 90 (g).

Sin embargo, los espectros XANES cambian claramente cuando el catalizador se pone en contacto con una mezcla de reacción a 200°C . Así, la posición del pre-pico se desplaza de 5470,6 eV (Fig. 4.10, espectro a) a 5469,8 eV después de 90 minutos en contacto con la mezcla de reacción (Fig. 4.10, espectro g). Aunque el cambio es gradual y se observa desde los primeros minutos de reacción.

De la misma manera, la posición del pico principal se desplaza desde 5483,7 eV (Fig. 4.10, espectro a) a 5482,3 eV después de 90 minutos de reacción (Fig. 4.10, espectro g). Dado que el desplazamiento de los picos se produce a energías menores, el estado de oxidación del vanadio va disminuyendo a medida que transcurre la reacción. Sin embargo, no se aprecia ningún cambio en la coordinación de este, ya que la intensidad del pre-pico es similar en todos los casos. Por tanto, podemos decir que el vanadio se ha reducido pero la coordinación alrededor del átomo de vanadio no ha cambiado.

Por tanto, según estos resultados, y como habíamos visto anteriormente en el estudio por espectroscopía Raman, el V_2O_5 se transforma en otro óxido en las condiciones de reacción.

En la figura 4.11 se muestran los espectros XANES del V_4O_9 calentado en He a 200°C este espectro se caracteriza por la presencia de un pre-pico centrado a 5469,8 eV y un pico principal centrado a 5482,2 eV. De acuerdo con los valores de la tabla 4.1 se puede concluir la presencia de átomos de vanadio con estados de oxidación +4, pero con un estado de oxidación de vanadio medio mayor que +4 y menor que $\text{V}_{6\text{O}_{13}}$.

Si comparamos el espectro del catalizador V_2O_5 obtenido después de 90 minutos en contacto con la mezcla de reacción (Fig. 4.10, espectro g), con el espectro obtenido para el óxido V_4O_9 , podemos concluir que ambos presentan espectros prácticamente iguales.

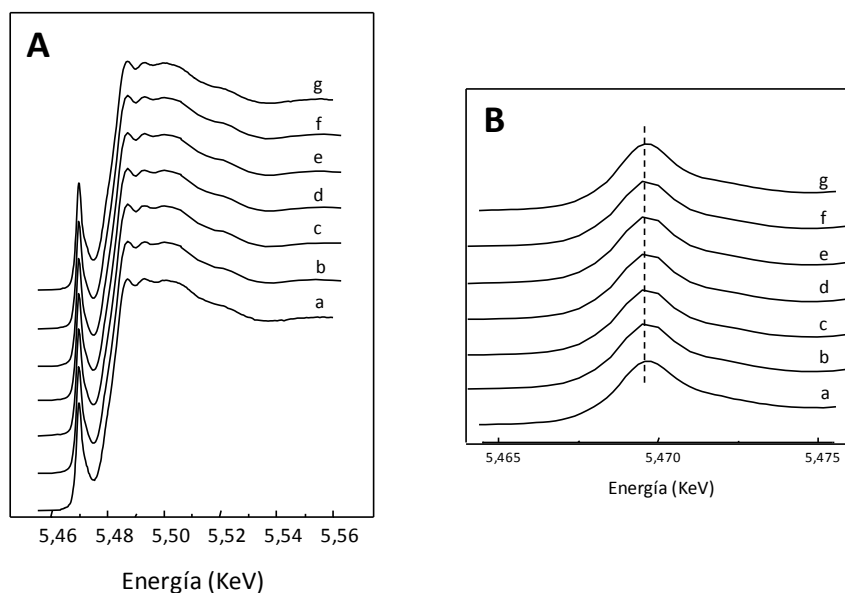


Figura 4.11: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador V_4O_9 a diferentes tiempos de reacción (A). Ampliación de la región del pre-pico (B). Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a un tiempo de reacción (en min) de 15 (b), 30 (c), 45 (d), 60 (e), 75 (f) y 90 (g).

Por otro lado, hay que destacar que, los espectros del V_4O_9 no se modifican durante el tiempo de reacción estudiados. Por tanto podemos sugerir que el V_4O_9 presenta una gran estabilidad en las condiciones de reacción estudiadas: mezclas H_2S /aire y 200°C. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos anteriormente por espectroscopía Raman, es decir, existe una reducción parcial del vanadio en estado de oxidación +5 a vanadio en estado de oxidación +4 en las condiciones de reacción.

Una vez estudiados los materiales de referencia, se realizó un estudio con los catalizadores más representativos. En la figura 4.12 se muestran los espectros XANES de los catalizadores 8VPPH y 12VPPH, respectivamente.

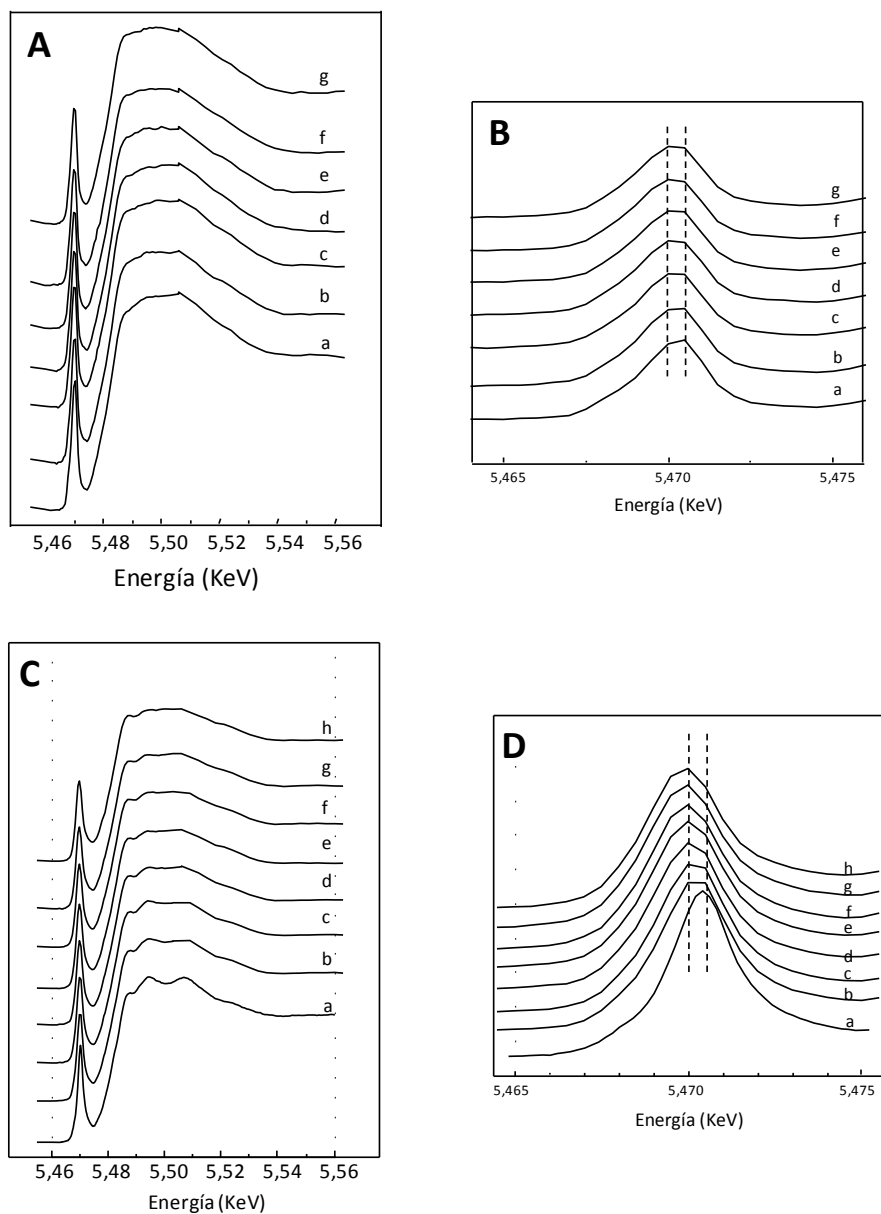


Figura 4.12: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador 8VPPH (A) y 12VPPH (C) a diferentes tiempos de reacción, junto con la ampliación de la región del pre-pico (B y D respectivamente). Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a un tiempo de reacción (en min) de 15 (b), 30 (c), 45 (d), 60 (e), 75 (f), 90 (g) y 120 (h).

En ambos casos, se observa un efecto similar al visto en el V₂O₅. Los espectros XANES a 200°C y una corriente de helio muestran un pico principal centrado a 5470,4 eV. Sin embargo, los espectros XANES cambian claramente cuando los catalizadores se someten a 200°C en condiciones de reacción (en una atmósfera de H₂S/O₂/He con una relación molar de 1/1/98). Así, la posición del pre-pico pasa de 5470,4 eV para los catalizadores frescos a 5469,9 eV para los catalizadores tratados en una mezcla de reacción durante 120 ó 90 min. Sugiriendo una reducción parcial de parte de las especies vanadio en estado de oxidación +5 a vanadio en estado de oxidación +4, la cual sólo ocurre cuando el catalizador está en contacto con la mezcla de reacción.

Del mismo modo, que para los catalizadores soportados sobre PPH, se realizó un estudio similar sobre los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃. En la figura 4.13 se muestran los espectros XANES de los catalizadores 8VAI y 12VAI, respectivamente. Un comportamiento similar al observado para los catalizadores soportados sobre fosfato de zirconio mesoporoso (PPH) se observa en los catalizadores soportados sobre alúmina. Así, la posición del pre-pico pasa de 5470,2 eV para los catalizadores frescos a 5469,8 eV para los catalizadores tratados en una mezcla de reacción durante 120 ó 90 min, y la posición del pico principal se desplaza de 5482,8 eV a 5481,6 eV.

Según todos los resultados observados hasta el momento, los cristales de V₂O₅ presentes principalmente en los catalizadores soportados, así como en el óxido de vanadio puro, se reducen parcialmente en las condiciones de reacción estudiadas. De este modo, la fase cristalina formada, V₄O₉, permanece estable en el periodo de tiempo estudiado.

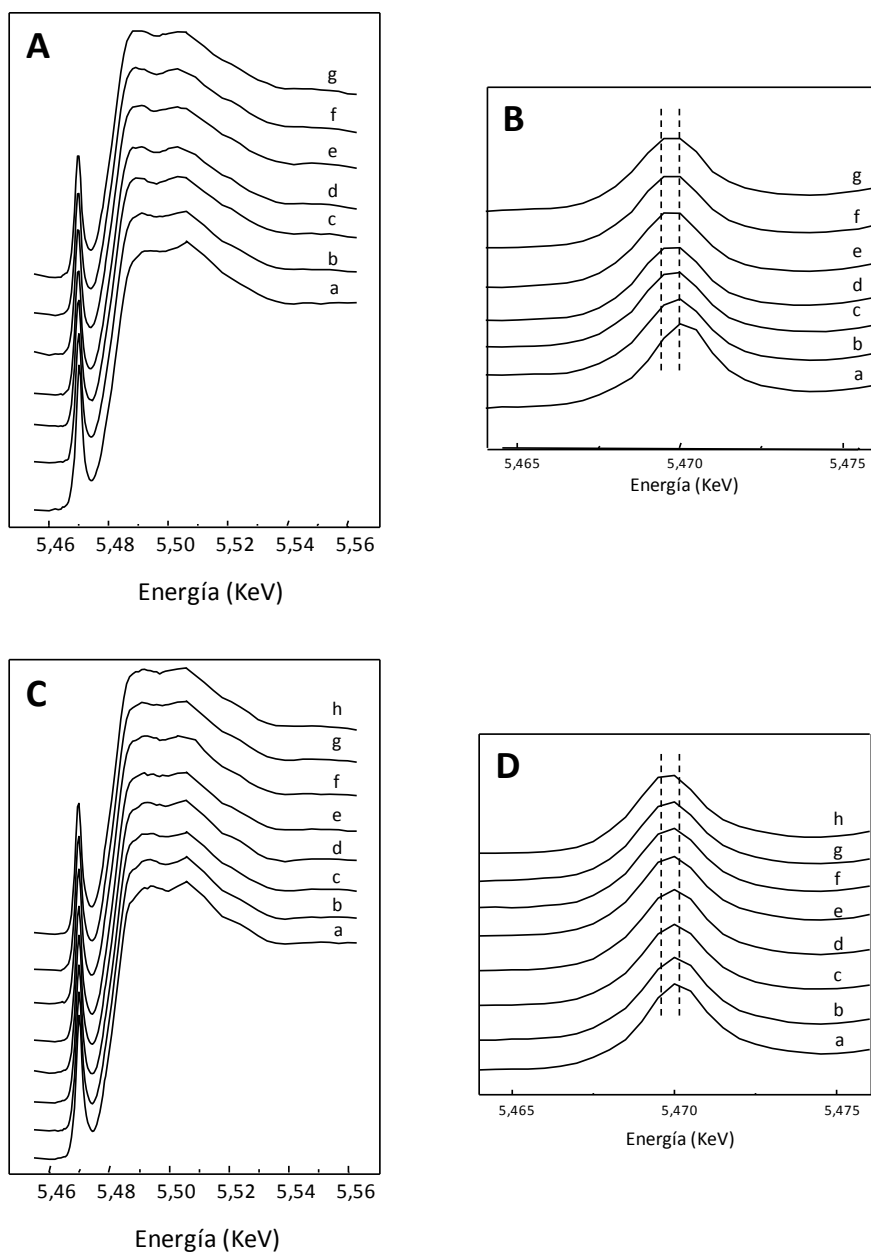


Figura 4.13: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador 8VAI (A) y 12VAI (C) a diferentes tiempos de reacción, junto con la ampliación de la región del pre-pico (B y D respectivamente). Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a un tiempo de reacción (en min) de 15 (b), 30 (c), 45 (d), 60 (e), 75 (f), 90 (g) y 120 (h).

Con el fin de observar posibles cambios en las distancias de enlace V-O en los catalizadores durante la reacción, se han estudiado las Transformadas de Fourier de la región EXAFS del espectro XAS. En primer lugar se muestran los resultados obtenidos para los óxidos de vanadio másicos, V₂O₅ (figura 4.14 A) y V₄O₉ (figura 4.14 B) a 200°C en corriente de helio.

Debido a la alta complejidad de las esferas de coordinación de los óxidos de vanadio, con cuatro coordinaciones diferentes V-O entre 1,60 y 1,91 Å, y tres distancias V-V entre 3,15 y 3,65 Å, los espectros no han sido analizados cuantitativamente, aunque es posible deducir el entorno atómico de los átomos de vanadio por comparación visual con las transformadas de Fourier obtenidas para los compuestos de referencia (V₂O₅ y V₄O₉).

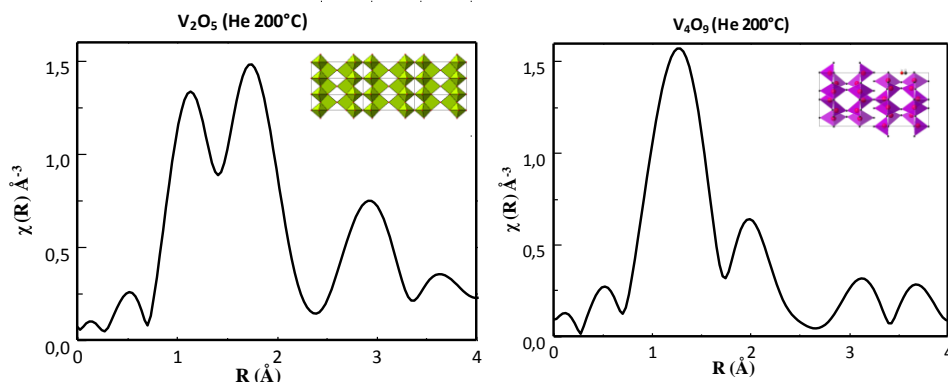


Figura 4.14: Transformada de Fourier para la región EXAFS para el V₂O₅ (A) y V₄O₉ (B) a 200°C en corriente de helio.

En la Figura 4.15 se muestran las transformadas de Fourier para la región EXAFS para el V₂O₅ (A) y V₄O₉ (B) después de reacción. Con fines comparativos se muestran también las transformadas de Fourier de los correspondientes espectros tomados antes de reacción. Una comparación directa con las transformadas de Fourier nos permite establecer que el pentóxido de vanadio se transforma en V₄O₉ después de reacción. Mientras que, en el caso del V₄O₉ no se observan cambios importantes después de reacción. Señalar que esta es la primera vez que se muestra los espectros XAS del V₄O₉.

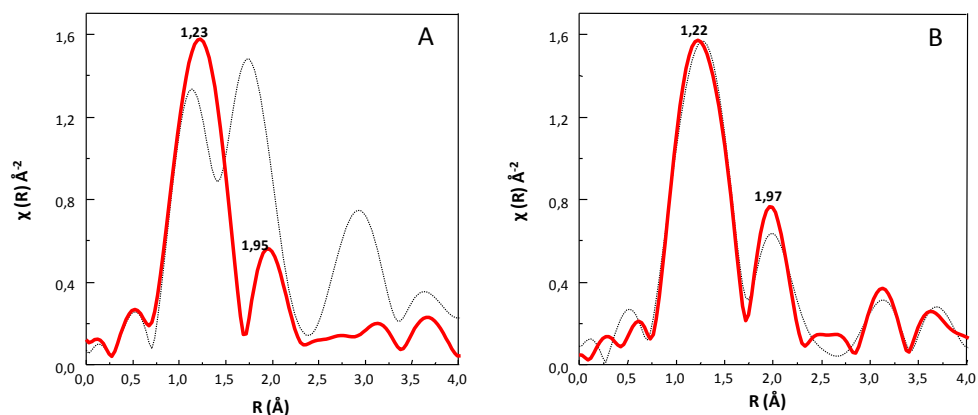


Figura 4.15: Transformada de Fourier para la región EXAFS para el V₂O₅ (A) y V₄O₉ (B) antes del test catalítico (línea punteada) y después de un tratamiento en condiciones de reacción durante 90 minutos (línea sólida).

En la figura 4.16 se muestran las transformadas de Fourier (TFs) para la región EXAFS para los catalizadores soportados sobre PPH (Fig. 4.16, A) y los soportados sobre Al₂O₃ (Fig. 4.16, B), estos presentan principalmente cristales de V₂O₅ con dos picos centrados en 1,25 y 1,75 Å, los cuales son más anchos que en el óxido de vanadio puro (Fig. 4.16, A y B, espectro c). Esto significa que los catalizadores soportados son más heterogéneos y tiene un mayor estado de desorden que el observado para la fase pura V₂O₅, efecto frecuentemente observado en muchos sistemas catalíticos soportados [51].

Sin embargo, las transformadas de Fourier de estos materiales son muy diferentes en el caso de ser empleados en reacción a 200°C durante 120 minutos (Fig. 4.16, C y D).

En efecto, los espectros de los catalizadores usados en reacción son muy similares a los obtenidos para la fase pura de V₄O₉ (Fig.4.14), con dos picos centrados sobre 1,22 y 1,97 Å.

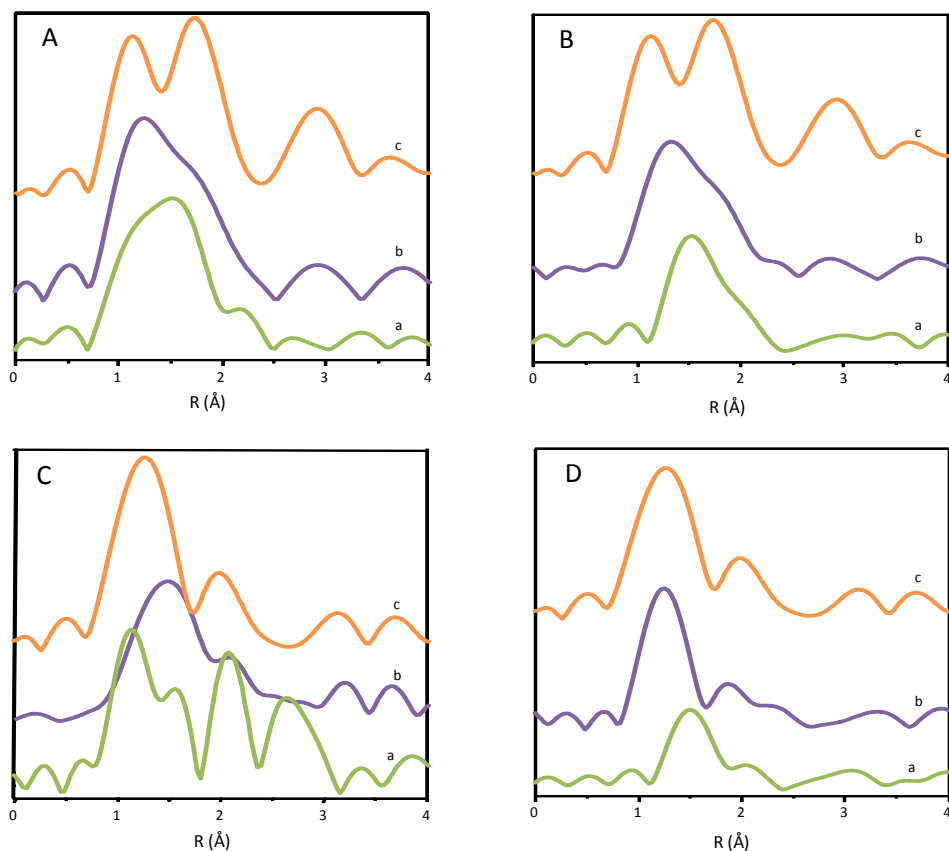


Figura 4.16: Transformadas de Fourier obtenidas de los espectros EXAFS de los catalizadores de óxido de vanadio soportado en PPH (A y C) ó γ -Al₂O₃ (B y D), antes (A y B) y después de ser sometidos a un tratamiento a 200°C en condiciones de reacción durante 120 min (C y D), para catalizadores con contenidos de vanadio (en % en peso) de: 8 (a); 12 (b). Con fines comparativos se ha incluido el espectro de la fases puras V₂O₅ (espectro c en A y B) y V₄O₉ (espectro c en C y D).

Igual que en el caso de los catalizadores antes de someterse a las condiciones de reacción, los picos en las TFs de los catalizadores usados (Fig. 4.16, C y D) son más anchos que en el del V₄O₉ puro (Fig. 4.14). Esto significa que los catalizadores soportados son más heterogéneos y tiene un mayor grado de desorden que el observado para la fase pura V₄O₉. Quizás también se debe a los diferentes tamaños de cristal de las fases cristalinas en el caso de los catalizadores soportados, así como de las pequeñas interacciones de los cristales (o átomos de vanadio dispersos) y el soporte.

Estos resultados confirman los resultados obtenidos anteriormente mediante espectroscopía XANES y Raman para las fases puras, en los que la fase V₂O₅ se transforma a una fase parcialmente reducida el V₄O₉ durante la reacción. Además, los resultados de reactividad muestran que el V₄O₉ es estable en las condiciones de reacción empleadas y para tiempos relativamente largos.

Por otra parte, en los catalizadores que contienen V₂O₅, la fase oxidada se transforma en V₄O₉ en los primeros minutos de reacción. Por esto, se realizó un estudio de la posible reoxidación de los catalizadores, para comprobar si es posible reoxidar estos catalizadores a 200°C. Para ello se trataron los catalizadores usados con una corriente de aire (flujo total 100 ml/min) durante 120 minutos. En la figura 4.21 se muestran las TFs de los catalizadores usados después de ser tratados con una corriente de aire. Con fines comparativos se muestran los espectros de los catalizadores originales (frescos).

En todos los casos, se observa cómo después del tratamiento de reoxidación de los catalizadores, se obtiene una esfera de coordinación similar a la de la fase oxidada. En el caso del V₂O₅ másico (Fig. 4.17, A), se observa los picos a 1,14 y 1,75 Å, característicos de esta fase, aunque estando un poco desplazados, a distancias mayores, en el material reoxidado.

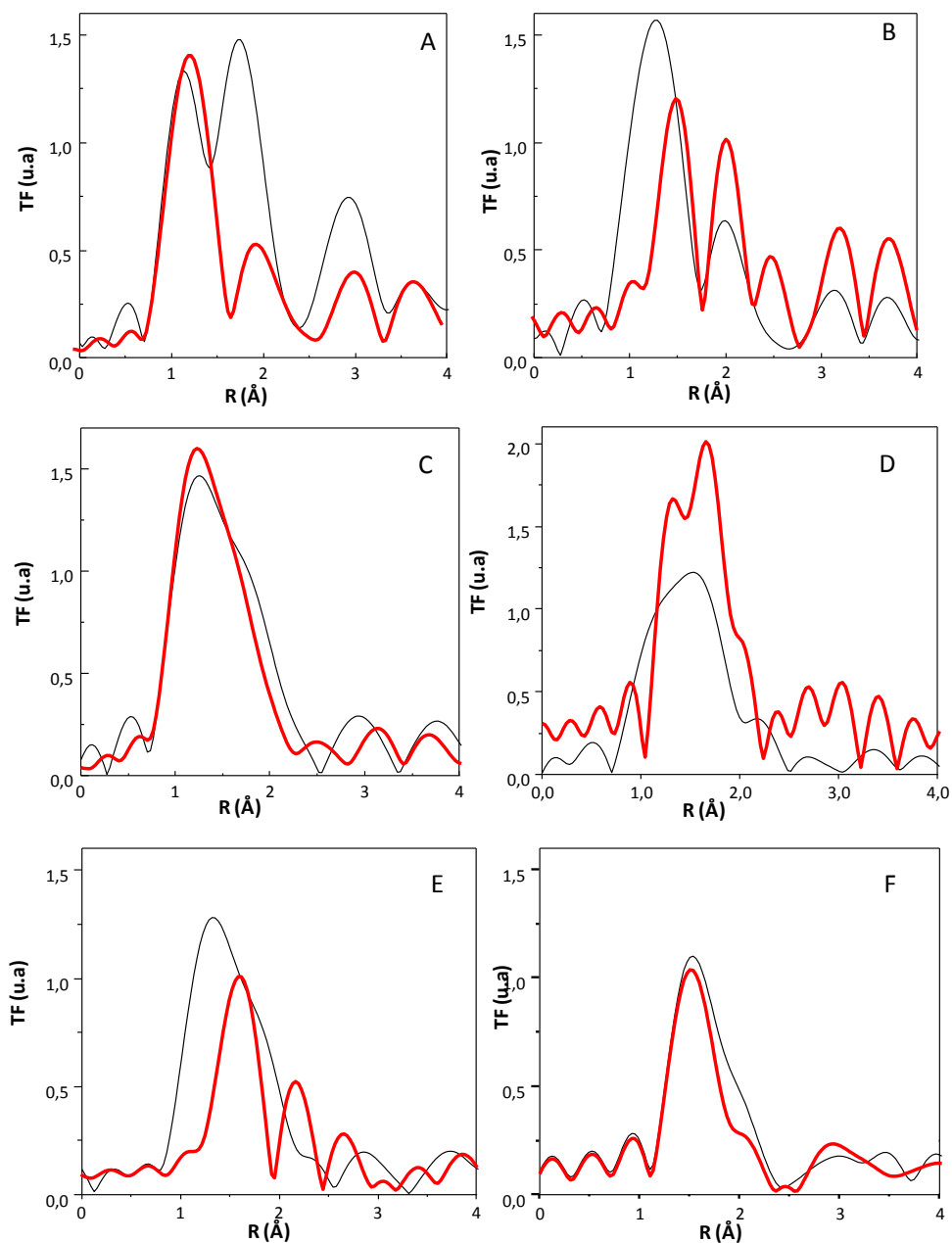


Figura 4.17: Transformadas de Fourier obtenidas de los espectros EXAFS originales (—) y después de un proceso de regeneración en una corriente de aire (—) para los catalizadores V_2O_5 (A), V_4O_9 (B), 12VPPH (C), 8VPPH (D), 12VAI (E) y 8VAI (F).

En este sentido, y tal y como hemos visto mediante espectroscopía Raman, la reoxidación no es completa y es posible que coexistan ambas fases: V₂O₅ y V₄O₉.

Si nos fijamos en el caso de los catalizadores soportados (Fig. 4.17, C-F) las TFs son más similares a las originales, y debemos señalar que se ha observado una reoxidación más rápida en los catalizadores soportados que en los catalizadores másicos. Esto se debe, posiblemente, a que los tamaños de partícula en los catalizadores de vanadio soportados son más pequeños que en el caso del óxido de vanadio puro.

4.3.2 Estudio de la estabilidad del V₄O₉ in-situ

Una vez confirmados los resultados, y visto que la fase estable en las condiciones de reacción es el V₄O₉, se ha estudiado la estabilidad de este óxido en un rango de temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 300°C).

Un primer experimento consistió en pasar una corriente de H₂S/aire/He con una relación molar 1,2/5/93,8 respectivamente sobre un catalizador de V₂O₅ reducido, preparado a partir de la reducción del pentóxido de vanadio comercial con una mezcla de alcohol isobutílico y alcohol bencílico (de relación 1) durante 4 horas.

El experimento consistía en tres etapas: i) llevar a cabo la reacción a 200°C durante 120 min; ii) incrementar la temperatura de reacción hasta 250°C (la cual se mantuvo durante 120 minutos más); iii) incrementar la temperatura de reacción hasta 300°C (manteniéndose la reacción a esta temperatura durante 120 minutos). Por tanto, la muestra fue sometida durante 6 horas a una corriente de alimentación igual que en las condiciones de reacción, pero cambiando consecutivamente la temperatura de reacción.

En la figura 4.18 se muestran los espectros XANES de este tratamiento. Se observa que el catalizador no sufre ningún cambio. Por tanto, según estos resultados el V₄O₉ es estable en las condiciones de reacción en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

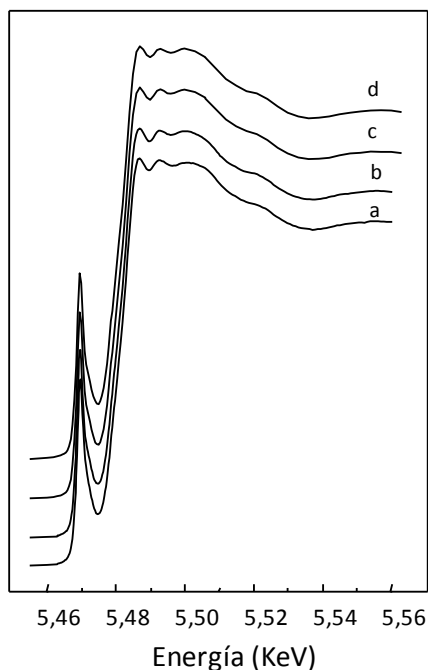


Figura 4.18: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador V₄O₉ a diferentes temperaturas de reacción. Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a una temperatura de reacción (en°C) de 200(b), 250 (c) y 300 (d).

Por tanto, y visto que el V₄O₉ en las condiciones de reacción es estable, se realizó un segundo experimento, en el cual se puso en contacto el catalizador (V₄O₉ másico) en una corriente de H₂S al 1% diluido en He. En este experimento se estudiaba la posibilidad de que el V₄O₉ se pudiera reducir completamente. En la Figura 4.19 se muestran los espectros XANES del catalizador V₄O₉ másico en contacto con una corriente de H₂S y a diferentes temperaturas. Se puede observar como la muestra es estable hasta 275°C. Sin embargo, el espectro XANES se modifica claramente al aumentar la temperatura a 300°C. En efecto, la posición del pre-pico se desplaza de 5469,8 eV (Fig. 4.19, espectro a,b,c) a 5469,4 eV al aumentar la temperatura a 300°C (Fig. 4.19, espectro d). De la misma manera, la posición del pico principal se desplaza desde 5482,3 eV a 5480,5 eV. De acuerdo con resultados de otros autores para compuestos de vanadio [22, 26], los valores observados en estos espectros XANES previos se corresponden con la formación de VO₂.

Además del desplazamiento en el pre-pico y en el pico principal, se observa una disminución en la intensidad del pre-pico. Como hemos mencionado anteriormente la intensidad del pre-pico está relacionada con la coordinación del vanadio. Si el vanadio posee una coordinación octaédrica regular, es decir, con un centro de inversión, la intensidad del pre-pico es muy baja, a medida que la simetría se va distorsionando la intensidad del pre-pico va aumentando. La simetría del VO_2 es octaédrica distorsionada, por tanto la intensidad del pre-pico es baja. En cambio, la simetría del V_2O_5 es piramidal de base cuadrada, lo que implicará una mayor intensidad del pre-pico.

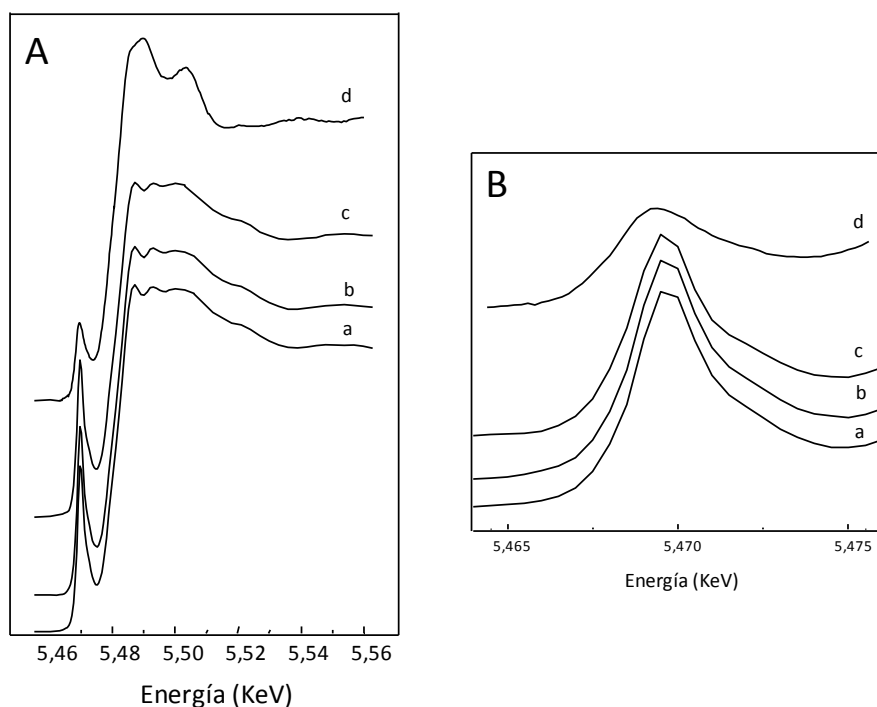


Figura 4.19: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador V_4O_9 a diferentes temperaturas en una corriente de H_2S al 1%. Espectros a una temperatura (en °C) de 65 (a), 150 (b), 275 (c) y 300(d).

Por tanto, se puede decir que el V_4O_9 en condiciones severas de reducción se reduce a VO_2 , el cual se caracteriza por presentar un pre-pico a 5469,4 eV y un pico principal a 5480,5 eV, además de una intensidad de pre-pico baja.

4.4 Discusión de resultados

Del estudio en condiciones operando de V_2O_5 y V_4O_9 , empleando la espectroscopía Raman y la espectroscopía de absorción de Rayos X (XAS), parece claro que el V_4O_9 es la fase cristalina activa, selectiva y estable durante la reacción en el intervalo de 180 a 220°C, pero se reduce a VO_2 a temperaturas de reacción mayores.

De igual manera, los resultados de caracterización mediante espectroscopía Raman y EXAFS-XANES confirman que en los catalizadores soportados (sobre alúmina o fosfato de circonio mesoporoso, con contenidos de vanadio del 8-12%) se encuentran, mayoritariamente, cristales de V_2O_5 . Y, al igual que en la fase pura, estos catalizadores se reducen parcialmente durante la reacción formándose, selectivamente, la fase V_4O_9 (Fig. 4.20). Por tanto, la formación de esta fase está favorecida durante la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental a 200°C. Esta fase cristalina está caracterizada por la presencia de una banda muy intensa a 900 cm^{-1} en el espectro Raman (medida realizada con un laser de iones de Argón a 785 nm) y por la aparición de un pre-pico a 5469,9 eV y un pico principal a 5482,1 eV en el espectro XANES. También los resultados obtenidos muestran cómo los espectros infrarrojos y los difractogramas de difracción de rayos X de los catalizadores usados en reacción coinciden con resultados de caracterización de esta fase cristalina.

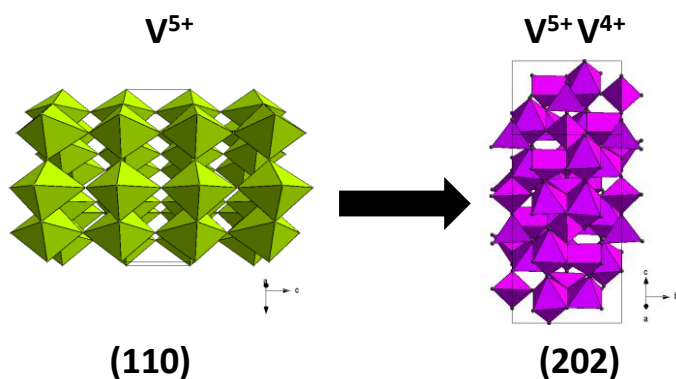


Figura 4.20: Posible transformación de V_2O_5 a V_4O_9 durante la oxidación parcial de H_2S .

Como indicamos anteriormente, existe un número importante de óxidos de vanadio con diferentes estados de oxidación: VO [52], V₂O₃ (karelianita) [53], VO₂ (estructura rutilo) [54], V₆O₁₃ [55], V₄O₉ [56], V₃O₇ [57] y V₂O₅ (shcherbinaite) [58].

Aunque la estructura del V₄O₉ ya se había descrito anteriormente [56]. Recientemente se ha demostrado que presenta una estructura ortorrómbica, *Cmcm*, con parámetros de celda: $a = 10,356 \text{ \AA}$, $b = 8,174 \text{ \AA}$ y $c = 16,559 \text{ \AA}$ [59]. La celda unidad consiste de 32 átomos de vanadio y 72 átomos de oxígenos. De estos se observan tres tipos de vanadio y siete posiciones diferentes para los oxígenos. Los tres tipos de poliedros de vanadio serían [59]: V(1)O₅ pirámide, V(2)O₆ octaedro y V(3)O₄ tetraedro (Fig. 4.21).

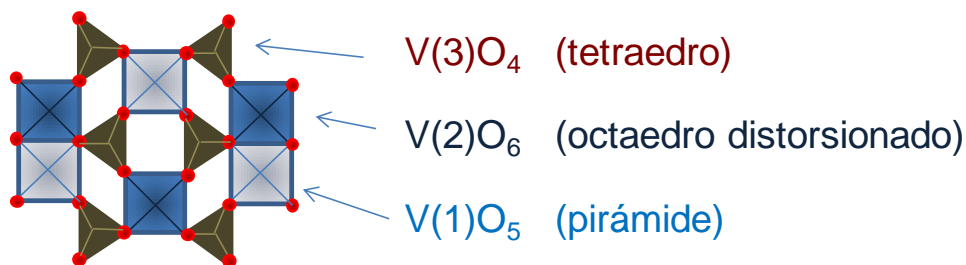


Figura 4.21: Disposición de los átomos de vanadio (en el centro de tetraedros, octaedros o pirámide cuadrada) y oxígeno (bola rojas) en la fase V₄O₉ de acuerdo con al ref. [59].

El sitio V(1) tiene una coordinación de pirámide cuadrada, en el que un átomo de oxígeno apical está lejos del centro V(1) a lo largo del eje *c*. Por esto, se denomina al V(1)O₅ piramidal. Por otra parte, el sitio V(2) tiene una estrecha coordinación con oxígeno en posiciones octaédricas; V(2)O₆ octaedro. El sitio V(3) tiene una coordinación tetraédrica; tetraedro V(3)O₄. Las distancias interatómicas y ángulos de enlace en estos poliedros se presentan en la tabla 4.2.

En el plano *ab* de esta estructura, el V(1)O₅ piramidal y los octaedros V(2)O₆ se unen formando pares con los bordes compartidos, estos pares se unen con otros pares mediante un puente por V(3)O₄ tetraedros.

Tabla 4.2: Distancias interatómicas y ángulos de enlace para el V₄O₉

Átomo	Sitio	x	y	z
V(1)	8f	0,500	0,205(0)	0,156(7)
V(2)	8f	0,000	0,353(4)	0,130(3)
V(3)	16h	0,209(4)	0,013(2)	0,096(0)
O(1)	4c	0,000	0,320(3)	0,250
O(2)	4c	0,500	0,209(7)	0,250
O(3)	8e	0,204(6)	0,000	0,000
O(4)	8f	0,000	0,338(9)	0,001(0)
O(5)	16h	0,371(0)	0,002(0)	0,132(9)
O(6)	16h	0,138(4)	0,191(3)	0,120(4)
O(7)	16h	0,366(2)	0,318(7)	0,130(5)

De acuerdo con la literatura [60], las valencias de los iones vanadio son: +4 (octaedro distorsionado), +5 (pirámide) y +5 (tetraedro). Y, puesto que la relación V(1):V(2):V(3) es 1/1/2 en esta estructura, un estado de oxidación +4 sería para el sitio V(1) y +5 para los sitios V(2) y V(3).

En el plano *ab* de la estructura, las pirámides V(1)O₅ y los octaedros V(2)O₆ forman pares de vanadio, con bordes compartidos, mientras que los tetraedros V(3)O₄ forman puentes entre estos diferentes pares V-O-V. Así, respecto del plano *ca*, el plano *ab* podría considerarse como una capa.

Por otro lado, se ha sugerido que la estructura de V₄O₉ no puede explicarse sobre la base del concepto “shear structure”. Cabe señalar que la característica esencial de una estructura de cizalla es la presencia de vacantes de oxígeno (plano de corte), en la que la estructura obtenida puede considerarse como una estructura ordenada con defectos de oxígeno, similar a la estructura de la familia Brownmillerite. Esto explicaría por qué una mayor reducción de V₄O₉ da lugar a la formación de la fase VO₂(B) en lugar de V₆O₁₃ [59]. VO₂(B) se obtiene fácilmente a partir de V₄O₉ por la eliminación de los átomos de oxígeno residual presente en el mismo plano. Por otro lado, la estructura de V₆O₁₃ [55], es

bastante diferente de la descrita para V₄O₉ y, por lo tanto, para obtener V₆O₁₃, los átomos de V₄O₉ deberían sufrir una reorganización drástica. En cierto sentido, la estructura de V₄O₉ podría considerarse como intermedia entre V₂O₅ y VO₂(B).

Por tanto, en condiciones ligeramente reductoras y temperaturas no muy altas (inferiores a 200°C) no se ha observado ni VO₂ ni VOSO₄, los cuales han sido propuestos por otros autores. En efecto es importante recordar que tanto VO₂ como V₂O₃ se han propuesto como fases cristalinas activas durante la oxidación de H₂S en el intervalo de temperaturas de 235-335 °C, durante la oxidación de sulfuro de hidrógeno sobre V₂O₅ puro o catalizadores VOx/SiO₂ [61]. Pero en esos casos, se debía, muy probablemente, al mayor carácter reductor de la mezcla de reacción [61] y/o mayor temperatura de la reacción [62].

Por otra parte no es de extrañar que el V₄O₉ (puro o en aquellos catalizadores en los que se observa dicha fase después de reacción) pudiera tener un papel importante en las reacciones catalíticas en las que se emplea V₂O₅. En efecto, V₂O₅ es un catalizador muy conocido y utilizado para la preparación del ácido sulfúrico a partir de SO₂ (aunque, en este proceso, también se forma SO₃). Sin embargo, hasta el momento, no se ha aclarado el mecanismo de la reacción detallando los posibles intermedios de reacción.

Por otro lado, es conocido que SO₃ se forma cuando se sintetiza V₄O₉ a partir V₂O₅ y S (SO₂) [63], y se ha sugerido que el V₄O₉ se podría formar, temporalmente, en la superficie del V₂O₅ en el curso de la reacción catalítica para la formación de ácido sulfúrico.

El V₄O₉ es también un producto intermedio en la preparación de nitruros de vanadio [64]. De hecho, durante la reacción a temperatura programada de V₂O₅ con NH₃ se ha propuesto la siguiente secuencia de reducción: V₂O₅ → V₄O₉ → VO₂ → V₂O₃ → VO_{0.9} siendo sólo el último el que se transforma a nitruro, mediante sustitución topotáctica de oxígenos por nitrógeno.

Otros autores también han propuesto la formación de V₄O₉ durante la reacción de oxidación en presencia de catalizadores *que contienen cristales de V₂O₅*. Este es el caso de la oxidación de tetrahidrofurano a butirolactona [65], oxidación de benceno [66],

oxidación de etileno a ácido acético [67], oxidación de alquilaromáticos [46], la oxidación parcial de hidrocarburos C₅ [68], o la amoxidación de alquilpiridinas [69].

Los resultados en condiciones in-situ (XAS) y operando (Raman) sugieren que, en las condiciones de reacción empleadas, la reoxidación del catalizador es un paso determinante en la reacción, favoreciéndose así la reducción parcial del catalizador a temperaturas relativamente bajas, como han sido las empleadas en este estudio. Y esto sirve tanto en los catalizadores que presentan fases puras como en catalizadores basados en óxidos de vanadio soportados que contengan cristales de V₂O₅. Sin embargo, el tamaño de los cristales de V₄O₉ depende del origen del catalizador del que se parte. Así en los catalizadores soportados se obtienen tamaños de cristal menores, lo que queda confirmado por las pequeñas modificaciones que se observan por EXAFS/XANES.

Es generalmente aceptado la oxidación selectiva de H₂S se lleva a cabo mediante un mecanismo redox, con participación de oxígeno de red [61, 62, 70-72]. En este sentido, el mecanismo propuesto por Dobrynkin y col. [73] para catalizadores con altos contenidos en vanadio (adsorción disociativa), es aceptado también en nuestro estudio.

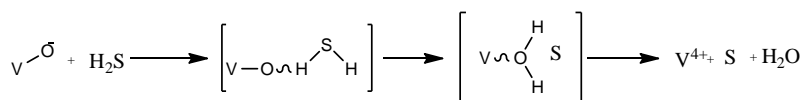


Figura 4.22: Mecanismo de adsorción disociativa

Los resultados presentados en esta memoria sugieren también que la reacción se lleva a cabo mediante un proceso redox, y que tanto la reducibilidad del catalizador como las condiciones de reacción (oxidantes-reductoras) juegan un papel en la reactividad y naturaleza del catalizador.

Por otra parte, las propiedades catalíticas del V₄O₉ podrían quizás también explicarse sobre la base de su estructura (Fig. 4.23). En ese sentido, la estructura del V₄O₉ es muy similar al pirofosfato de vanadilo, (VO)₂P₂O₇, el cual puede considerarse como una sal del ion pirofosfato [P₂O₇]⁴⁻ (Fig. 4.22). Así, la cara (020) del pirofosfato de vanadilo,

puede describirse como pares de átomos de vanadio separados por tetraedros PO_4 [74], en vez de por tetraedros VO_4 como ocurre en el caso del V_4O_9 .

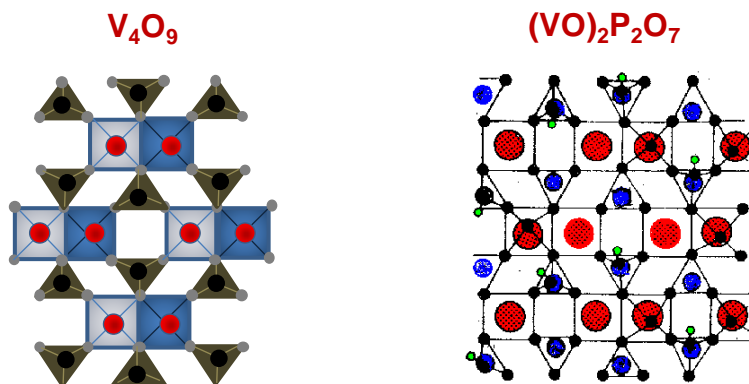


Figura 4.23: Disposición de los átomos en V_4O_9 y de la cara (020) en $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Estructuras de acuerdo con refs. [59] y [74]], respectivamente.

Esta similitud entre V_4O_9 y $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, que es la base del catalizador industrial para la oxidación parcial de n-butano, podría ayudarnos a explicar la importancia de la distribución de los átomos de vanadio en el catalizador. De acuerdo con la estructura descrita para este óxido no estequiométrico, los pares $\text{V}^{+5}\text{-O-V}^{+4}$ deberían ser los centros activos para esta reacción. Probablemente, el pentóxido de vanadio es rápidamente reducido en presencia de H_2S transformando los pares $\text{V}^{+5}\text{-O-V}^{+5}$ a pares $\text{V}^{+5}\text{-O-V}^{+4}$.

Por último, también se observa que la selectividad a azufre aumenta al aumentar la formación del V_4O_9 en el catalizador. Puede ser, la presencia de pares $\text{V}^{5+}\text{-O-V}^{4+}$ (como se propone en V_4O_9) en lugar de pares $\text{V}^{5+}\text{-O-V}^{5+}$ (como se propone en V_2O_5) favorece una mayor selectividad a los productos de la oxidación parcial (es decir, azufre). En este sentido, la formación de productos más oxidados (como SO_2), además de azufre, parecen estar más favorecidos en catalizadores de vanadio con mayor estado de oxidación (tiempos iniciales de reacción), pero los cambios iniciales de actividad con el tiempo de reacción en los estudios de reactividad mostrados en esta memoria sugieren, que el par $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ es más específico para la formación selectiva de azufre elemental. Por esto, cabría

pensar que algunos bronce de vanadio o vanadio/molibdeno o vanadio/wolframio podrían ser también de interés.

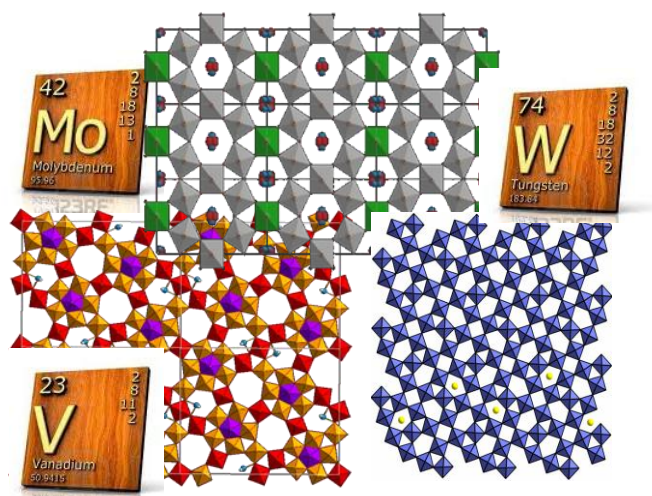
Por lo tanto, la reacción catalítica podría explicarse sobre la base de la disposición de pares V^{5+} -O- V^{4+} en su estructura cristalina, mientras que los vanadios en posiciones tetraédricas tendrían un papel estructural pero no catalítico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. M. Weckhuysen, *Chemical Communications* (2002) 97.
- [2] F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. De Beer, P. J. Gellings, *The Journal of Physical Chemistry*; **84** (1980) 2783.
- [3] F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. De Beer, P. J. Gellings, *Applied Catalysis A: General*; **15** (1985) 339.
- [4] J. M. Stencel, *Raman spectroscopy for catalysis*, van Nostrand Reinhold, New York, **1990**.
- [5] G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell, *The Journal of Physical Chemistry*; **94** (1990) 4240.
- [6] G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Critical Reviews in Surface Chemistry*; **4** (1994) 141.
- [7] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Applied Catalysis A: General*; **157** (1997) 67.
- [8] G. C. Bond, *Applied Catalysis A: General*; **157** (1997) 91.
- [9] G. Busca, *Journal of Raman Spectroscopy*; **33** (2002) 348.
- [10] I. E. Wachs, *Catalysis Today*; **100** (2005) 79.
- [11] Z. Wu, P. C. Stair, S. Rugmini, S. D. Jackson, *The Journal of Physical Chemistry C*; **111** (2007) 16460.
- [12] I. E. Wachs, T. Kim, *Oxidation Reactions over Supported Metal Oxide Catalysts: Molecular/Electronic Structure-Activity/Selectivity Relationships*, in *Metal Oxide Catalysis*, Wiley, New York, **2009**.
- [13] J. E. Molinari, I. E. Wachs, *Journal of the American Chemical Society*; **132** 12559.
- [14] Z. Wu, H. S. Kim, P. C. Stair, S. Rugmini, S. D. Jackson, *The Journal of Physical Chemistry B*; **109** (2005) 2793.
- [15] X. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B*; **102** (1998) 10842.
- [16] X. Gao, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B*; **104** (2000) 1261.
- [17] I. Giakoumelou, R. M. Caraba, V. I. Parvulescu, S. Boghosian, *Catalysis Letters*; **78** (2002) 209.
- [18] L. Burcham, G. Deo, X. Gao, I. Wachs, *Topics in Catalysis*; **11-12** (2000) 85.
- [19] X. Gao, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis*; **209** (2002) 43.
- [20] M. Ruitenbeek, A. J. van Dillen, F. M. F. de Groot, I. E. Wachs, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *Topics in Catalysis*; **10** (2000) 241.
- [21] G. Silversmit, H. Poelman, I. Sack, G. Buyle, G. Marin, R. De Gryse, *Catalysis Letters*; **107** (2006) 61.
- [22] G. Silversmit, J. A. van Bokhoven, H. Poelman, A. M. J. van der Eerden, G. B. Marin, M. F. Reyniers, R. De Gryse, *Applied Catalysis A: General*; **285** (2005) 151.
- [23] C. Hess, *Surface Science*; **600** (2006) 3695.
- [24] T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, S. Yoshida, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*; **84** (1988) 2987.
- [25] M. Cavalleri, K. Hermann, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, R. Herbert, C. Hess, A. Oestereich, J. Döbler, R. Schlögl, *Journal of Catalysis*; **262** (2009) 215.
- [26] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, D. H. Maylotte, *Physical Review B*; **30** (1984) 5596.

- [27] D. E. Keller, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **8** (2006) 4814.
- [28] G. Du, S. Lim, M. Pinault, C. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *Journal of Catalysis*; **253** (2008) 74.
- [29] C. Hess, I. Drake, J. Hoefelmeyer, T. Tilley, A. Bell, *Catalysis Letters*; **105** (2005) 1.
- [30] U. Bentrup, J. Radnik, U. Armbruster, A. Martin, J. Leiterer, F. Emmerling, A. Brückner, *Topics in Catalysis*; **52** (2009) 1350.
- [31] T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienold, M. M. Gähler, O. Timpe, *The Journal of Physical Chemistry B*; **104** (2000) 6360.
- [32] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catalysis Today*; **78** (2003) 25.
- [33] A. Bruckner, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **5** (2003) 4461.
- [34] G. G. Cortez, M. A. Bañares, *Journal of Catalysis*; **209** (2002) 197.
- [35] G. Mul, M. A. Bañares, G. Garcia Cortez, B. van der Linden, S. J. Khatib, J. A. Moulijn, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **5** (2003) 4378.
- [36] T. A. Nijhuis, S. J. Tinnemans, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **5** (2003) 4361.
- [37] F. Rainone, D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **5** (2003) 4445.
- [38] M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, *Catalysis Today*; **96** (2004) 265.
- [39] U. Bentrup, A. Brückner, C. Rüdinger, H. J. Eberle, *Applied Catalysis A: General*; **269** (2004) 237.
- [40] A. Bruckner, *Chemical Communications* (2005) 1761.
- [41] M. V. Martínez-Huerta, G. Deo, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *The Journal of Physical Chemistry C*; **112** (2008) 11441.
- [42] S. J. Tinnemans, J. G. Mesu, K. Kervinen, T. Visser, T. A. Nijhuis, A. M. Beale, D. E. Keller, A. M. J. van der Eerden, B. M. Weckhuysen, *Catalysis Today*; **113** (2006) 3.
- [43] G. Li, D. Hu, G. Xia, Z. Zhang, *Topics in Catalysis*; **53** (2010) 40.
- [44] I. Muylaert, P. Van Der Voort, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **11** (2009) 2826.
- [45] C. Zhao, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry C*; **112** (2008) 11363.
- [46] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, *Journal of Catalysis*; **148** (1994) 501.
- [47] Y. Zhang, M. Meisel, A. Martin, B. Lucke, K. Witke, K.-W. Brzezinka, *Chemistry of Materials*; **9** (1997) 1086.
- [48] G. Mestl, *Journal of Raman Spectroscopy*; **33** (2002) 333.
- [49] M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **4** (2002) 812.
- [50] V. R. Porter, W. B. White, R. Roy, *Journal of Solid State Chemistry*; **4** (1972) 250.
- [51] M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation*; **8** (2001) 322.
- [52] H. Hartmann, W. Mässung, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; **266** (1951) 98.
- [53] R. E. Newnham, Y. M. de Haan, *Zeitschrift für Kristallographie*; **117** (1962) 235.
- [54] S. Westman, *Acta Chemica Scandinavica*; **15** (1961) 217.
- [55] T. Ohno, Y. Nakamura, S. Nagakura, *Journal of Solid State Chemistry*; **56** (1985) 318.

- [56] K. A. Wilhelmi, K. Waltersson, *Acta Chemica Scandinavica*; 24 (1970) 3409.
- [57] J. Darriet, J. Galy, *Journal of Solid State Chemistry*; 4 (1972) 357.
- [58] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallographica Section C*; 42 (1986) 1467.
- [59] S. Yamazaki, C. Li, K. Ohoyama, M. Nishi, M. Ichihara, H. Ueda, Y. Ueda, *Journal of Solid State Chemistry*; 183 (2010) 1496.
- [60] P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Acta Crystallographica Section B*; 55 (1999) 627.
- [61] M. Y. Shin, C. M. Nam, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis A: General*; 211 (2001) 213.
- [62] M. Song, M. Kang, K. Kim, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*; 78 (2003) 365.
- [63] F. Théobald, R. Cabala, J. Bernard, *C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C*; 269 (1969) 1209.
- [64] H. Kwon, S. Choi, L. T. Thompson, *Journal of Catalysis*; 184 (1999) 236.
- [65] R. D. Srivastava, A. B. Stiles, G. A. Jones, *Journal of Catalysis*; 77 (1982) 192.
- [66] A. Bielanski, J. Piwowarczyk, J. Pozniczek, *Journal of Catalysis*; 113 (1988) 334.
- [67] J. Seoane, P. Boutry, R. Montarnal, *Journal of Catalysis*; 63 (1980) 182.
- [68] U. S. Ozkan, G. Karakas, B. T. Schilf, S. Ang, *Studies in Surface Science and Catalysis*; 110 (1997) 471.
- [69] A. Baiker, P. Zollinger, *Applied Catalysis*; 10 (1984) 231.
- [70] M. Y. Shin, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis B: Environmental*; 30 (2001) 409.
- [71] K. V. Bineesh, D. R. Cho, S. Y. Kim, B. R. Jermy, D. W. Park, *Catalysis Communications*; 9 (2008) 2040.
- [72] M. I. Kim, W. D. Ju, K. H. Kim, D. W. Park, S. S. Hong, *Studies in Surface Science and Catalysis*; 159 (2006) 225.
- [73] N. M. Dobrynkin, A. A. Davydov, M. V. Batygina, A. A. Budneva, *Russian journal of physical chemistry*; 72 (1998) 913.
- [74] G. Busca, G. Centi, F. Trifiro, V. Lorenzelli, *The Journal of Physical Chemistry*; 90 (1986) 1337.



5. SÍNTESIS Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE BRONCES DE Mo Y/O W CON VANADIO

5.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha detallado en la introducción, los óxidos mixtos de vanadio presentan buenos resultados en diferentes reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos así como en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno [1-4]. En este último caso, es el óxido parcialmente reducido el activo y selectivo, V_4O_9 , por lo que parece que el nuevo tipo de catalizadores podrían ser óxidos mixtos parcialmente reducidos.

En los capítulos anteriores, el estudio se ha centrado en catalizadores basados en óxidos de vanadio bien soportados o promovidos con metales alcalinos ya que, en las condiciones de trabajo empleadas, se observa que los cristales de V_2O_5 se transforman selectivamente en cristales de V_4O_9 , lo que sugiere que la presencia de pares $V^{+5}-O-V^{+4}$ en óxidos metálicos no estequiométricos podrían ser los sitios activos y selectivos en la reacción de oxidación.

Los bronce de óxidos mixtos de Mo/W-V presentan pares $X^{+n}-O-V^{+4}$ ($X=Mo$ ó W ; $n=5$ y/o 6) que presentan canales o huecos en la estructura cristalina, en algunos casos, similares a los del V_4O_9 . Además, en la última década, se ha observado que los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de molibdeno y/o wolframio con vanadio, son activos y selectivos en la oxidación parcial de alcanos y olefinas de cadena corta [5-14]. Por lo que parece de interés el estudio de los bronce con vanadio como catalizadores para la oxidación parcial de H_2S .

5.1.1 Bronces de óxidos metálicos

El término bronce, propuesto inicialmente por Wohler en 1825 [15], se aplica ahora a una gran variedad de fases cristalinas de óxidos de metales de transición. Estos óxidos son, generalmente, compuestos ternarios del tipo A_xMO_{3-y} ($M= Mo, W, Nb$), con color intenso y brillo metálico, propiedades metálicas o de semiconductor, y resistencia al ataque de ácidos no oxidantes. Se ha preparado bronce con metales ternarios en el que **M** puede ser también Ti, V, Mn, Ta , ó Re , y **A** puede ser H^+, NH_4^+ , metales alcalinos, alcalinotérreos o metales de los grupos 11 y 12 u otros iones metálicos [16]. Generalmente los elementos químicos que conforman el grupo A, se incorporan en los

huecos o canales que forman dichos bronce. Pero, probablemente, podrían también tener un efecto “template” como en el caso de las zeolitas.

Estos canales o huecos pueden ser de cuatro, cinco, seis o siete miembros, algunos de los cuales pueden tener tamaños de apertura similares a zeolitas de poro pequeño. Además, en algunos casos presentan propiedades de intercambio entre cationes [17-19].

Los bronce de wolframio y metales alcalinos, del tipo $A_xW_{0.5-x}O_3$, han sido los más estudiados y existen varias revisiones sobre la síntesis y caracterización de estos materiales [18, 20-22].

El color de los bronce, dependen de la composición, y por consiguiente del grado de reducción del wolframio. Así, el color para compuestos del tipo Na_xWO_3 varía dependiendo del grado de reducción de wolframio (y del contenido de sodio asociado) desde un estado de oxidación +6 (WO_3) a un estado de oxidación medio de +5 ($NaWO_3$) (Fig. 5.1).

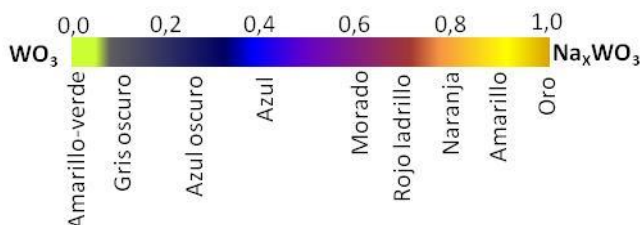


Figura 5.1: Variación de color de los compuestos de Na_xWO_3 dependiendo del grado de reducción del wolframio

Por otro lado, modificando los estados de oxidación del wolframio podemos obtener diferentes estructuras cristalinas, algunas de las cuales se muestran en las figuras 5.2 y 5.3. En algunas de ellas, la presencia de metales del tipo A con diferentes radios iónicos favorecerá la formación de diferentes estructuras ya que se alojarán en aquellos huecos cuyo tamaño se adecúa al tamaño del átomo a incorporar: Li^+ (0,059 nm); Na^+ (0,099 nm); K^+ (0,137 nm); Rb^+ (0,152 nm); NH_4^+ (0,161 nm).

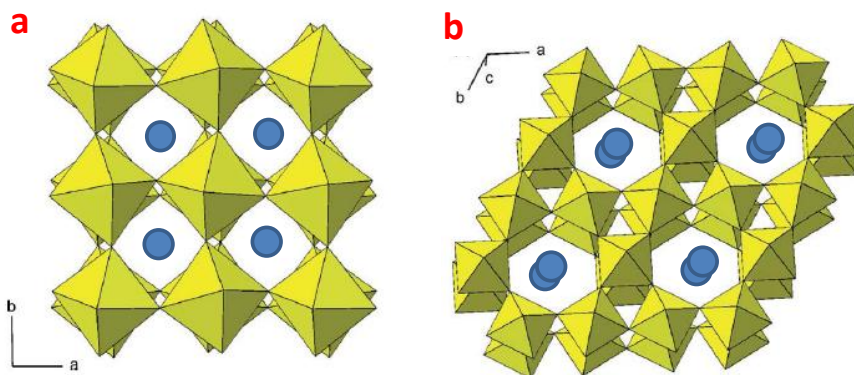


Figura 5.2: Representación poliédrica del óxido de wolframio WO_3 (a) y del óxido de wolframio WO_x hexagonal (b), con octaedros WO_6 . Los círculos representan posible localizaciones de átomos A en los correspondientes bronce [23].

En ese sentido, compuestos del tipo $AxWO_3$ (para $A = K, Rb, Cs$ ó NH_4^+ ; $x < 0,33$) se obtiene bronce hexagonales, similares a la estructura mostrado en la figura. 5.2 (b), mientras que en el caso de compuestos del tipo $Na_{0,1}WO_3$ se obtienen bronce tetragonales, denominados TTB (*tetragonal tungsten bronze*). De igual manera, compuestos del tipo $(NH_4)_{0,30}WO_3$ ó $(NH_4)_{0,157}WO_3 \cdot (H_2O)_{0,145}$ presentan estructura de bronce hexagonal (HTB), mientras que $(NH_4)_{0,11}WO_3 \cdot (H_2O)_{0,7}$ presenta una estructura TTB [18].

Pero también se han descritos numerosas estructuras en donde no sólo se incorporan metales alcalinos y alcalinotérreos sino también elementos como, Te [24], Sb [25], Pb [26], Bi [27], Ge [28], etc.

Pero este tipo de estructuras también se puede obtener sustituyendo átomos de wolframio e incorporando otros elementos de diferente estado de oxidación. Así entre los más estudiados tenemos los bronce de W-Nb. Así el $Nb_8W_9O_{47}$, que presenta una estructura tipo TTB, éste puede ser considerado como el último miembro de la serie de solución sólida $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($n = 0-5$) en el que los cationes Nb^{5+} se sustituye por Nb^{4+} (o W^{4+}) y W^{6+} [29].

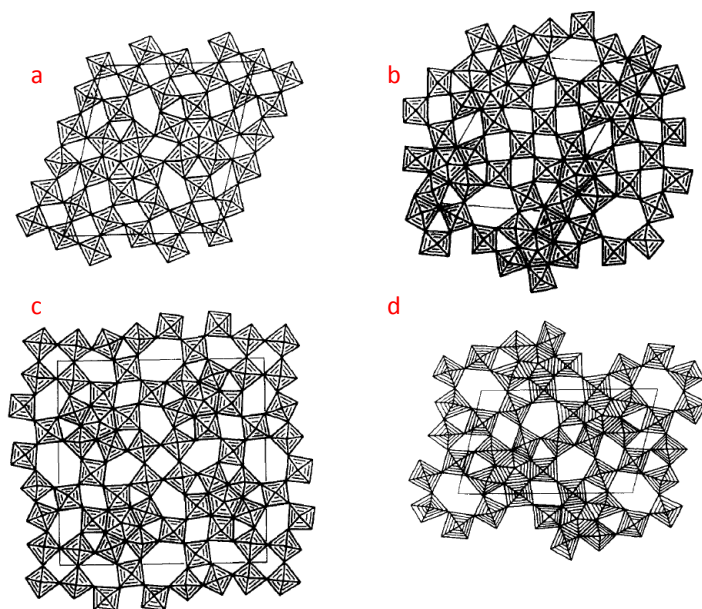


Figura 5.3: Estructuras idealizadas de las fases: $W_{12}O_{34}$ (a); $W_{18}O_{49}$ (b); W_5O_{14} (c); $W_{17}O_{47}$ (d). Obtenidas de la ref. [21].

Los bronce de molibdeno han sido, sin embargo, menos estudiados dado que, generalmente, son más inestables que los de wolframio. Pero están descritas estructuras similares a las descritas con wolframio para óxidos de molibdeno y molibdeno-wolframio [30, 31]. Sin embargo, la menor estabilidad de los materiales con Mo se debe a la mayor facilidad del molibdeno a procesos de oxidación-reducción [16]. Si inicialmente, el interés se focalizó en los denominados “blue bronzes” ($A_{0.3}MoO_3$, con A= K, Rb, Tl, pero también $Cs_{0.19}MoO_3$), “red bronzes” ($A_{0.33}MoO_3$, A = Li, K, Rb, Cs, y Tl) ó “purple bronzes”, $A_{0.9}Mo_6O_{17}$, con A = Li, Na, K y Tl), también se observó la posibilidad de preparar bronce de molibdeno y tierras raras ($A_{0.03}MoO_3$, con A= La, Ce, Eu, Gd, Lu).

Existen también bronce de Mo y W en el que no aparecen metales alcalinos en los huecos o canales. En la tabla 1 se muestran algunos de los óxidos de molibdeno descritos a partir de difracción de rayos X (XRD) o de microscopía de alta resolución (HRTEM) Estos se forman en función de cambios en el estado de oxidación del Mo: desde

+6 (MoO_3) hasta +4 (MoO_2) [32], aunque en la mayoría de ellos se observa la presencia de Mo^{5+} y Mo^{6+} con diferentes relaciones.

En algunos casos la estequiometría Mo/O no es muy diferente a algunos de los observados con wolframio, existiendo una variedad importante de estructuras tal y como se presenta en la figura 5.3.

Tabla 5.1: Diferentes óxidos de molibdeno [32]

HRTEM							
Fórmula	Mo ₈ O ₂₃	Mo ₉ O ₂₆	Mo ₁₀ O ₂₉	Mo ₁₁ O ₃₂	Mo ₁₂ O ₃₅	Mo ₁₄ O ₄₁	
Estequiometría	2,875	2,888	2,9	2,909	2,926	2,928	
XRD							
Fórmula	MoO ₂	Mo ₄ O ₁₁	Mo ₁₇ O ₄₇	Mo ₅ O ₁₄	Mo ₈ O ₂₃	Mo ₁₈ O ₅₂ ; Mo ₉ O ₂₆	MoO ₃
Estequiometría	2	2,75	2,765	2,8	2,875	2,888	3

Alguna de las estructuras más representativas con molibdeno, presentando canales pentagonales, se muestran en la Fig 5.4, en las que se puede observar no son muy diferentes a las estructuras descritas con wolframio.

El origen de los cambios observados en estos materiales se puede llevar a cabo bien por cambios en el estado de oxidación (y coordinación de algunos elementos), lo que le va a conferir la posibilidad de generar huecos o canales, o bien por la incorporación de otros elementos químicos (generalmente de diferente estado de oxidación) lo que también generará cambios estructurales.

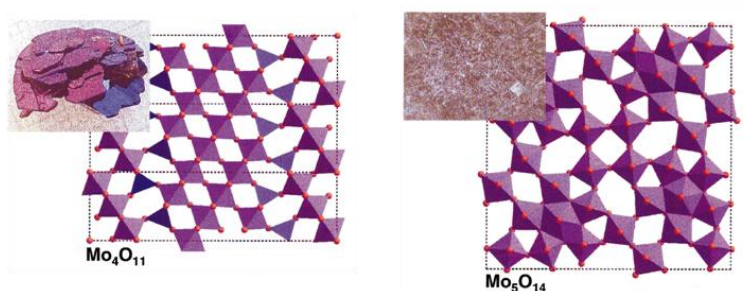


Figura 5.4: Estructuras idealizadas de óxidos de molibdeno con estructura Mo_4O_{11} ó Mo_5O_{14} . Obtenidos de la ref. [32].

En la figura 5.5 se muestran, esquemáticamente, algunos de los mecanismos para conferir cambios en la estructura del WO_3 o MoO_3 [33], favoreciéndose la formación de núcleos pentagonales que van a dar lugar a la formación de columnas pentagonales en los cristales.

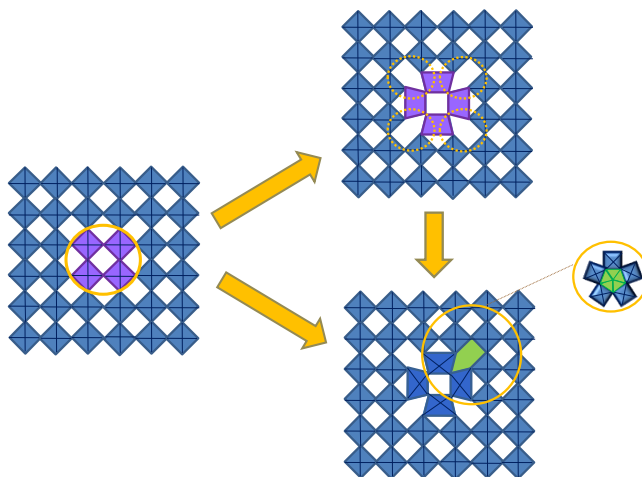


Figura 5.5: Una columna pentagonal puede formarse en una estructura de WO_3 o MoO_3 , por rotación de la columna de octaedros del círculo, produciendo un grupo de cuatro pentágonos vacíos, o por incorporación de otros metales que favorezcan la formación de unidades pentagonales (por ejemplo Mo^{5+} , V^{5+} ó Nb^{5+}). De la ref. [33].

Estos se pueden llevar a cabo al incorporar otros elementos tales como W, Mo, V o Nb, con estados de oxidación diferentes. Por otra parte, y si el estado de oxidación es inferior al estequiométrico, se genera una deficiencia de carga que puede ser compensada con un catión alcalino, alcalinotérreo o iones amonio. Lógicamente, la estabilidad térmica de las estructuras finales dependerá de la composición y de la estabilidad de los elementos en dichas estructuras.

En el caso del Mo_5O_{14} , los átomos $\text{Mo}(5+)$ se encuentran en el centro de los anillos pentagonales presentando una coordinación de pirámide pentagonal, mientras que los átomos con estados de oxidación $+6$ se encuentran en una coordinación octaédrica [34]. Un aspecto importante es que las propiedades de estabilidad térmica aumentan cuando los átomos $\text{Mo}(5+)$ son sustituidos por $\text{V}(5+)$ o $\text{Nb}(5+)$. Así la máxima temperatura

a la que se observa la estructura pasa de 450°C (en el material con Mo) a 600°C en los materiales promovidos con vanadio o niobio [35, 36].

En el caso de óxidos de molibdeno promovidos, los estados de oxidación medio del Mo cambia [37]: MoO_3 (+6), Mo_8O_{23} (+5,75), $(\text{Mo}_{0.93}\text{V}_{0.07})_{17}\text{O}_{47}$ (+5,57), $(\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07})_5\text{O}_{14}$ (+5,65), $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (+5.53).

5.1.1.1 Bronces de óxidos metálicos como catalizadores para la oxidación de hidrocarburos

En los últimos años se han propuesto alguna de estas estructuras como catalizadores de reacciones de oxidación parcial. Así, los catalizadores empleados para la oxidación parcial de acroleína a ácido acrílico son óxidos mixtos de Mo, V y W con una estructura similar a la observada para Mo_5O_{14} [38, 39].

Catalizadores basados en bronce de molibdeno con vanadio, en el que se incluyen, entre otros Te o Sb en algunos de los canales, son la base de los catalizadores desarrollados por Mitsubishi para la oxidación y amoxidación de propano [40, 41] y, se han propuesto recientemente como catalizadores muy efectivos en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno [42, 43]. Estos catalizadores están formados generalmente por dos fases cristalinas [11, 44, 45]: i) un bronce ortorrómbico, $(\text{TeO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) [5-11, 46-48].], denominado como fase M1, e isomórfico a $\text{Cs}_{0.7}(\text{Nb}, \text{W})_5\text{O}_{14}$ [49]; y ii) un bronce hexagonal, distorsionado ortorrómbicamente, $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$), denominado como fase M2 [12, 50]. En el caso de materiales con Sb se observan estructuras similares: $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ (con $\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) como fase M1, y (ii) $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{19}$ [51] como fase M2.

Más recientemente se ha propuesto la síntesis de bronce de MoVNb [13, 24], y Mo/W-V-Nb [14] con estructura de bronce tetragonal, TTB, en el que se incorpora también Te, estos catalizadores son selectivos para la oxidación de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$.

Por otro lado, otros bronce de Mo como Mo_3VOx trigonal o ortorrómbico [52], también han mostrado propiedades ácidas y/o redox [53], y algunos de ellos pueden considerarse como tamices moleculares con canales de anillos de siete miembros [54].

En efecto, es de resaltar la capacidad de intercambio de cationes incorporados a canales en algunos de estos bronce. Así, se ha propuesto que bronce hexagonales de wolframio, los cuales se podrían considerar como materiales microporosos, pueden intercambiar cationes de metales alcalinos, y podrían emplearse para la eliminación de cationes radiactivos tales como ^{137}Cs ó ^{90}Sr [55]. Pero también se emplean como sensor de diferentes gases (NH_3 , NO_2 , H_2S , etc), como electrodo, como material electrocrómico, en reacciones fotocatalíticas.

Por tanto, visto que algunos de estos catalizadores son capaces de activar selectivamente enlaces C-H, parece de interés estudiar su posible empleo para activar otros tipos de enlaces como es el enlace S-H del H_2S .

5.1.1.2 Estructuras de los bronce de óxidos metálicos de Mo/W-V-X

La fase M1 es un bronce ortorrómbico. La estequiometría para materiales con telurio o antimonio es ligeramente diferente, $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ y $(\text{SbO})_2\text{Mo}_{20}\text{O}_{56}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$), debido a los diferentes estados de oxidación del Te y Sb. La estructura de la fase M1 es isomorfa a la estructura descrita como $\text{Cs}_{0.7}(\text{Nb}, \text{W})_5\text{O}_{14}$ [49]. En la estructura de la fase M1 (Fig. 5.6), la red cristalina en cada plano se construye con anillos pentagonales y hexagonales de octaedros que al unirse generan anillos heptagonales. El centro de los anillos pentagonales puede estar ocupado por Mo^{5+} , V^{5+} ó Nb^{5+} con una coordinación de bipirámide pentagonal, la cual también comparte un vértice con bipirámides pentagonales de planos consecutivos formando cadenas infinitas a lo largo del eje c. La presencia de Nb no es indispensable para la obtención de esta estructura, pero si está presente, éste ocupa preferencialmente el interior de los anillos pentagonales. El Te o el Sb, tampoco resultan imprescindibles según se ha descrito en la bibliografía, pero su presencia parece favorecer la formación de la fase M1, ya que se ubican en el interior de los canales hexagonales y esto confiere estabilidad a la estructura. En general los canales heptagonales permanecen vacíos [56].

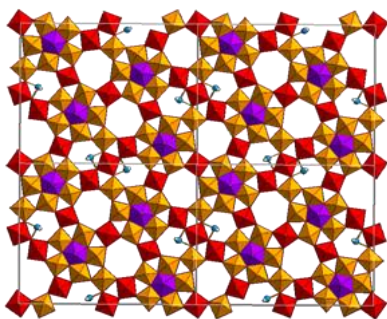


Figura 5.6: Representación poliédrica del plano [001] de la fase M1. Los círculos rojos serían átomos de Te o Sb.

La fase M2 es una fase pseudo-ortorrómbica cuya estequiometría se describe en la bibliografía como $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$ ó $(\text{TeO})_2\text{M}_6\text{O}_{18}$ (para telurio) y $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{18}$ (para antimonio) ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$). La estructura de la fase M2 es isomorfa a la descrita para los bronce de molibdeno o tungsteno $\text{Sb}_{0,4}\text{MoO}_{3,1}$ ó $\text{K}_{0,13-0,33}\text{WO}_3$, con estructura HTB (hexagonal tungsten bronze). Así, la fase M2, difiere de la fase M1 en la ausencia de anillos heptagonales y de bipirámides pentagonales, y posee únicamente anillos hexagonales en su estructura (Fig. 5.7) que pueden estar ocupados por cationes de telurio o antimonio.

Como se ha descrito anteriormente, la fase M2 es isomorfa a la de los bronce de wolframio. Por tanto, la estructura cristalina de la fase hexagonal de wolframio (Fig. 5.7) puede ser descrita como una red tridimensional, que comparte las esquinas de los octaedros (WO_6), formándose túneles hexagonales y trigonales a lo largo del eje c [57]. Los canales hexagonales pueden ser ocupados por cationes. El tipo de estructura que se forma depende del catión que ocupa las posiciones de los canales, por tanto es necesaria la presencia de cationes de gran tamaño (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) para favorecer la formación de la estructura hexagonal con wolframio [55].

El máximo contenido de cationes que se pueden alojar en los huecos hexagonales es de 0,33, ya que corresponde al máximo contenido de huecos en la estructura. La estabilidad de estos materiales depende de las condiciones de síntesis, pero generalmente

son estables cuando la cantidad de cationes alojados en el interior de los canales oscila entre 0,19 y 0,33 [57].

Otra característica importante de estos bronce, es su capacidad de sustituir isomórficamente wolframio por otro metal. La fórmula de estos bronce se escribe como $[M_x(W_x^{+5}W_{1-x}^{+6})O_3]$, lo cual indica la presencia de iones wolframio en estado de oxidación +5. Por tanto, es posible reemplazar iones de wolframio pentavalentes por otro ión pentavalente de tamaño similar como es el V, Nb y Ta [57]. En este sentido, en el presente trabajo, se intentará sustituir parcialmente los W^{+5} por V^{+5} , para mejorar sus propiedades redox y por tanto, poder emplear estos materiales como catalizadores en reacciones redox.

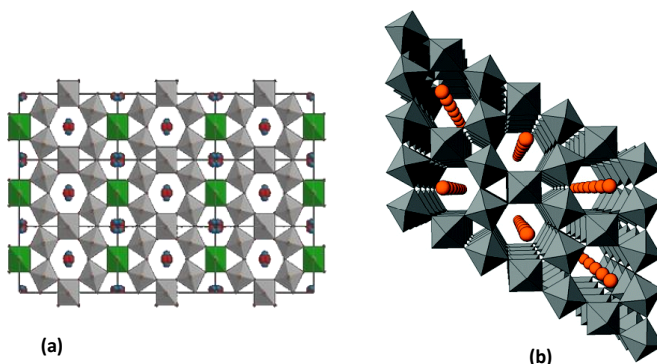


Figura 5.7: Representación poliédrica del plano [001] (a) y proyección de la red de óxidos con entorno de bronce hexagonal de wolframio (HTB) a lo largo del eje c (b) [55].

Los óxido tipo TTB están compuestos por una amplia variedad de materiales. Aunque el término “tetragonal tungsten bronze” fue introducido por el compuesto no estequiométrico $K_{0,4-0,6}WO_3$. La estructura de la fase TTB es isomorfa a la estructura descrita como $Nb_8W_9O_{47}$ [29]. La estructura cristalina de la fase TTB (Fig. 5.8) está formada por unidades de octaedros MO_6 unidos por sus vértices, de tal manera que dan origen a la formación de túneles triangulares, cuadrangulares y pentagonales. El llenado de un tercio de los túneles pentagonales (preferencialmente por átomos de Nb), da origen a la formación de las llamadas columnas pentagonales (unidades MO_7 unidas a través de sus aristas ecuatoriales con cinco octaedros MO_6) [13].

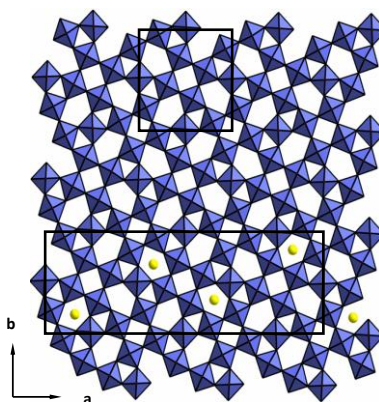


Figura 5.8: Representación poliédrica del plano [001] de la fase TTB. Los círculos amarillos representan algunas de las posiciones en las que se pueden incorporar ciertos átomos metálicos. Ref. [13].

En este capítulo, se estudiarán las propiedades físico-químicas de estos materiales y su posible aplicación en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Por otra parte, y dado que algunos de ellos presentaban también propiedades ácidas interesantes, se han estudiado como catalizadores en la deshidratación oxidativa de glicerol a ácido acrílico, en una sola etapa, con el fin de evaluar ambas propiedades.

5.2 ÓXIDOS MIXTOS MO-V-X

5.1.2 Consideraciones generales

En esta sección se va a explorar la posible aplicación de diferentes óxidos mixtos de Mo-V, con diferentes estructuras cristalinas, como catalizadores para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. La elección de estos materiales, se basa en el hecho de que: i) son materiales que se han empleado en los últimos años en el laboratorio como catalizadores en reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos ligeros, ii) presentan pares $X-O-V^{+4}$ ($X=Mo$ y/o W), iii) se pueden modular las propiedades ácidas y redox.

La síntesis de los materiales para este estudio se ha llevado a cabo generalmente por el método hidrotermal aunque en algún caso también se ha empleado un método de co-precipitación, “slurry”, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2.4. La síntesis de los óxidos con estructura TTB se ha realizado a partir de un polioxometalato de tipo Keggin, mientras que la síntesis de las fases M1 y M2 se realiza a partir de un polioxometalato de tipo Anderson generado in-situ en el gel de síntesis (empleando heptamolibdato amónico como fuente de Mo). La fuente de vanadio en todos los casos ha sido el sulfato de vanadilo. En cambio, el reactivo empleado para la incorporación del tercer elemento en la síntesis varía en cada caso, empleando los óxidos de los correspondientes elementos o las sales de los mismos. La fuente de niobio, para los catalizadores que contienen este metal, ha sido el oxalato de niobio.

En la primera parte de esta sección se compararán las características físico-químicas de los materiales sintetizados, con el fin de conocer las diferencias catalíticas existentes para las diferentes estructuras cristalinas.

En la segunda parte se comparará la actividad catalítica de estos materiales en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Por último, se estudiarán las posibles modificaciones de los materiales después de ser empleados en la oxidación de sulfuro de hidrógeno.

5.2.2 Resultados y discusión

5.2.2.1 Caracterización físico-química de los materiales

Como se ha mencionado anteriormente, existen diferentes procedimientos de síntesis y diferentes precursores para la síntesis de los óxidos mixtos de Mo-V-X. En la tabla 5.2 se muestran los catalizadores preparados para este estudio, junto con las variables más importantes en el procedimiento de síntesis y la estructura cristalina de los materiales calcinados. Como se observa en la tabla 5.2 se han empleado dos métodos de síntesis diferentes, el método hidrotermal y el método de co-precipitación (también conocido como método “slurry”)

Tabla 5.2: Características generales de los catalizadores Mo-V-X.

Muestra	Método ^a	Precursor ^b	X ^c	T _{calc} (°C) ^d	Composición del catalizador ^e	Fases cristalinas ^f
Mo/V/X						
MT-C	C-ppn	HMA	Te	600	0,78/0,39/0,39	M2
MS-C	C-ppn	HMA	Sb	600	1/0,39/0,17	M2, o-MoO ₃
Mo/V/X						
MT-H	HT	HMA	Te	600	1/0,25/0,17	M1, M2, o-MoO ₃ , TMO
MS-H	HT	HMA	Sb	600	1/0,18/0,10	M1, M2
Mo/Nb/V/P/Te						
MT-0	HT	PMo ₁₂	-	700	1/0,48/0,16/0,11/0	TTB
MT-2	HT	PMo ₁₂	Te	700	1/0,39/0,19/0,08/0,02	TTB
MT-4	HT	PMo ₁₂	Te	700	1/0,39/0,16/0,08/0,15	TTB
MT-8	HT	PMo ₁₂	Te	700	1/0,44/0,15/0,08/0,23	TTB

^a Método hidrotermal (HT) y de co-precipitación (C-ppn); ^b Reactivo empleado en el gel de síntesis: heptamolibdato amónico (HMA) y ácido fosfomolibdico (PMo₁₂); ^c Tercer elemento incorporado en los catalizadores Mo-V-X; ^d Temperatura de calcinación de los catalizadores; ^e Resultados de análisis químico por AES-ICP del material después de ser activados térmicamente; ^f Fases cristalinas mayoritarias detectadas por DRX en el sólido después de ser activado térmicamente; o-MoO₃= óxido de molibdeno ortorrómbico; TMO= TeMo₅O₁₆.

Una de las diferencias más importantes entre ambos métodos es que la síntesis hidrotermal tiene lugar en un sistema cerrado que no permite la posibilidad de observar ni intervenir durante la síntesis, mientras que el sistema de síntesis por co-precipitación es abierto, permitiendo la observación y el control más exhaustivo del medio de reacción, cuyas propiedades químico-físicas pueden ir variando durante el transcurso de la reacción. Las ventajas más importantes de la síntesis hidrotermal es que al ser un sistema cerrado, permite tener una atmósfera de síntesis controlada donde es más sencillo la formación de especies con elementos en estados de oxidación concretos y difíciles de obtener por otros métodos. Por ello, la síntesis hidrotermal es un método ideal para la obtención de fases

metaestables como es el caso de la fase M1. Todas estas características, también hacen que la cristalización en condiciones hidrotermales dirija a la formación de fases más puras, más cristalinas y con tamaños de cristal más homogéneos.

Otra variable importante en la síntesis de estos materiales es el precursor de molibdeno empleado. Como se ha mencionado anteriormente para formar las fases M1 y M2 es necesario un polioxometalato de tipo Anderson, mientras que, para sintetizar los materiales con estructura TTB es preferible un polioxometalato de tipo Keggin [14].

En la figura 5.9 se muestran los difractogramas de DRX de los materiales Mo-V-X activados a 600 ó 700°C en N₂. Las fases cristalinas mayoritarias identificadas en cada material se resumen en la tabla 5.2. Los difractogramas de DRX varían dependiendo del precursor de molibdeno empleado. En la figura 5.9 A se muestran los difractogramas de las muestras sintetizadas con un polioxometalato de tipo Anderson, los cuales muestran mayoritariamente las reflexiones características de la fase M1 y M2. En cambio, la figura 5.9 B muestra los difractogramas de las muestras sintetizadas con un polioxometalato de tipo Keggin, los cuales muestran mayoritariamente las difracciones características de la estructura TTB.

Los difractogramas de los catalizadores preparado por el método de co-precipitación (Fig. 5.9 A, espectro a y b) muestran principalmente picos de difracción a 22,3; 28,2; 35,7 y 45° característicos de la fase M2 [12]. Cabe destacar, que en el DRX del catalizador preparado con Sb (fig. 5.9 A, espectro b) se pueden observar además de las difracciones características de la fase M2, otras difracciones de menor intensidad a 12,8; 23,4; 25,7 y 27,3°, que corresponden con la molibdita ortorrómbica (MoO₃-orto) [JCPDS: 35-609]. La formación de esta fase puede deberse a la descomposición de la fase M2 en el proceso de activación de estos materiales, ya que la activación de estos materiales se realiza a temperaturas elevadas. Debemos resaltar que no se observa la formación de fase M1 en estos catalizadores.

Los difractogramas de los catalizadores preparados por el método hidrotermal (Fig. 5.9 A, espectros c, d) muestran principalmente picos de difracción a 6,7; 7,9; 8,9; 22,2; 27,1; 29,3; 30,5 y 35,3°, correspondientes a la fase M1 [12]. En todos los casos, se

observa también la formación minoritaria de la fase M2 con mayor o menor intensidad. Además de la formación de estas dos fases, el catalizador preparado con telurio (Fig. 5.9 A, espectro c) presenta difracciones de menor intensidad a $2\theta = 21,7; 24,6; 26,2; 26,7$ y $30,5^\circ$, correspondientes a $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ [JCPDS 31-0874].

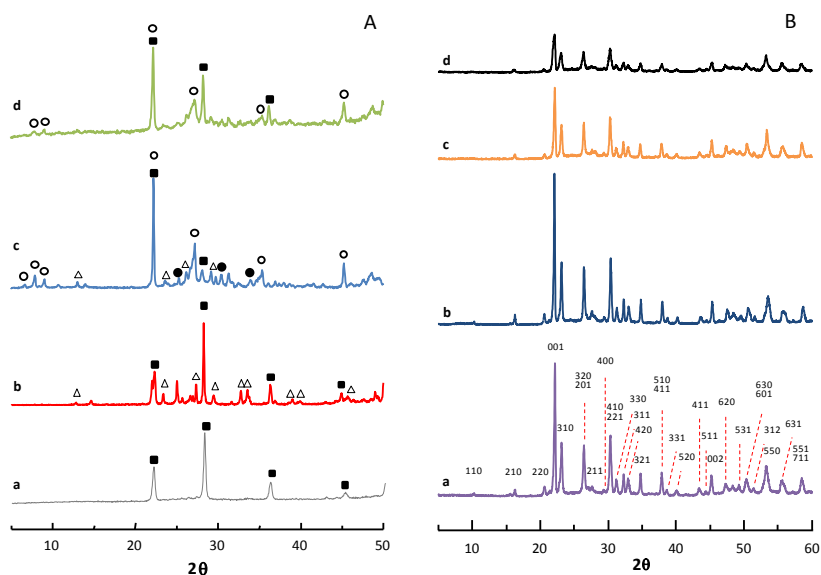


Figura 5.9: DRX de los catalizadores Mo-V, empleando como precursor de molibdeno: heptamolibdato amónico (A) catalizadores: MT-C (a), MS-C (b), MT-H (c), MS-H (d) y empleando ácido fosfomolibdico (B) catalizadores: MT-0 (a), MT-2 (b), MT-4 (c), MT-8 (d). Símbolos: Fase M1 (○), Fase M2 (■), MoO_3 -orto (△), $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (●).

Las reflexiones de $2\theta < 10^\circ$ se han relacionado con la presencia de superestructuras cristalinas, formadas a partir de las fibras de fase M1 que se agregan de manera ordenada dando lugar a cristales más grandes. En un primer momento, la formación de estas superestructuras se asoció al V y al Mo. Sin embargo, las síntesis de fase M1 realizadas únicamente con V y Mo, dan lugar a precursores con un difractograma caracterizado por una banda ancha a $2\theta < 10^\circ$, en lugar de los tres picos estrechos a $2\theta = 6,7; 7,9$ y $8,9^\circ$, característicos de las síntesis realizadas con Te ó Sb. La presencia de estos metales formando cadenas en el interior de los canales hexagonales de la estructura de los

monocristales de la fase M1, favorece probablemente la organización de dichas superestructuras [56].

Por otro lado, en la figura 5.9 B (espectros a-d) se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras preparadas a partir de ácido fosfomolibdico. En todos los casos, las difracciones pueden ser asignadas a la celda unidad de la estructura TTB [JCPDS 80-02136]. En ningún caso, se aprecian reflexiones significativas a bajos ángulos ($< 12^\circ$), esto indica un cierto orden extra respecto a lo que se debería esperar en las estructuras TTB, pero solamente en un rango pequeño. Es importante destacar, que no se aprecian diferencias significativas entre la muestra sin telurio (Fig. 5.9 B, espectro a) y las muestras con telurio (Fig. 5.9 B, espectro b, c, d). Por otro lado, si observamos la composición química de estos materiales (tabla 5.3), se observa una composición constante de los elementos que constituyen la red del material. Esto significa que la incorporación de telurio no modifica la estructura, y por tanto el telurio ocuparía los canales de la estructura.

En la tabla 5.3 se muestran comparativamente, la composición elemental y la relación atómica en la superficie de los catalizadores con estructura TTB. Se observa un enriquecimiento de las partículas de telurio en la superficie de la muestra, con altos contenidos de Te, lo que sugiere que una parte del Se se deposita en la superficie del catalizador.

Tabla 5.3: Composición elemental de los catalizadores con estructura TTB

Muestra	Relación Te/Mo (gel) ^a	Relación atómica Mo/Nb/V/P/Te	
		ICP ^b	XPS ^c
MT-0	0	1/0,48/0,16/0,11/0	1/0,42/0,13/0,07/0
MT-2	0,02	1/0,39/0,19/0,08/0,02	nd
MT-4	0,04	1/0,39/0,16/0,08/0,15	1/0,22/0,13/0,05/0,41
MT-8	0,08	1/0,44/0,15/0,08/0,23	1/0,28/0,14/0,05/0,66

^a Relación Te/Mo en el gel de síntesis

^b Resultados de análisis químico por AES-ICP del material después de ser activado

^c Resultados de análisis químico por XPS del material después de ser activado, nd = no disponible

En efecto, se ha observado que al aumentar el contenido de telurio se favorece la formación de una fase amorfa, la cual está constituida principalmente por molibdeno y telurio [13]. La cantidad de estas áreas amorfas aumenta con el aumento del contenido de telurio en el catalizador. Por tanto, el enriquecimiento de Te en la superficie del catalizador se debe a la formación de una fase amorfa enriquecida en telurio cuando la cantidad de Te excede la relación de Te/Mo 0,2 (necesaria para incorporarse en los canales pentagonales de la estructura TTB).

5.2.2.2 Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno

La actividad catalítica en la oxidación parcial de H_2S de las diferentes estructuras se ha estudiado a 200°C y a un tiempo de contacto de $32,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$, con una composición de la mezcla de reacción de H_2S /aire/He con una relación molar 1,2/5/93,8. En todos los casos, los productos principales de la reacción fueron azufre y agua. En algunos casos se obtuvo dióxido de azufre como producto minoritario.

En la figura 5.10 se muestra la conversión de H_2S en función del tiempo de reacción para los catalizadores con distintas estructuras cristalinas. La conversión de estos es inferior al 30% prácticamente en todos los materiales, excepto en el material con estructura TTB sin telurio. A pesar de ser el más activo, sufre una desactivación a medida que el catalizador está sometido a las condiciones de reacción. Parece ser que la incorporación de un elemento como Te o Sb en los canales vacíos, (ya sea en los canales hexagonales en los catalizadores con fase M1 y M2, o en los canales pentagonales en los catalizadores con estructura TTB), tiene un efecto negativo en la actividad catalítica. Esto podría deberse, a una disminución en la acidez de estos materiales, ya que es conocido que la incorporación de estos elementos en los canales vacíos de estos bronce, favorece una disminución de la acidez de los materiales.

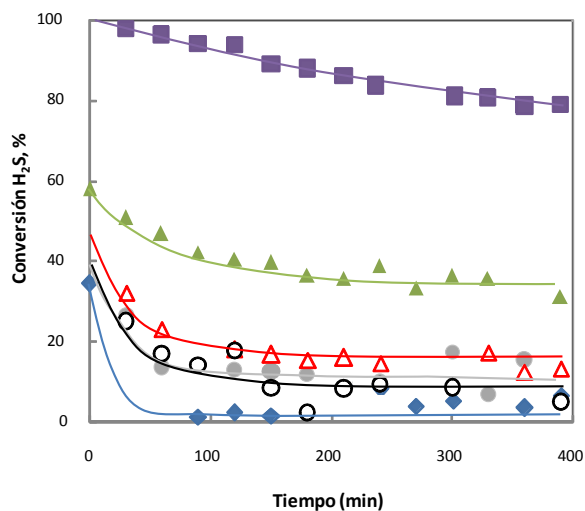


Figura 5.10: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a $200^\circ C$ para los catalizadores: MT-C (●), MS-C (△), MT-H (◆), MS-H (▲), MT-0 (■), MT-8 (○).

En la figura 5.11 se muestra la variación de la conversión a H_2S y la selectividad a azufre en función del contenido de telurio en los catalizadores con estructura TTB, obtenida a $200^\circ C$ y 120 minutos de reacción.

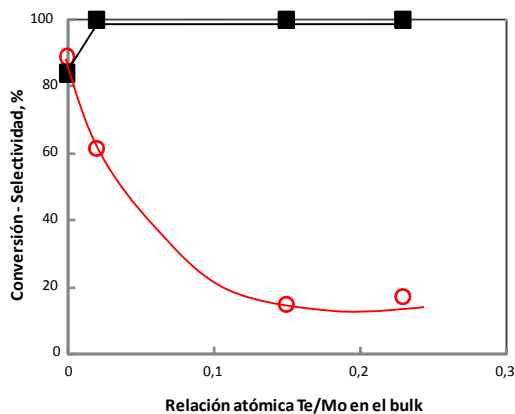


Figura 5.11: Influencia de la relación atómica de los catalizadores con estructura TTB en la conversión de H_2S (○) y en la selectividad a azufre elemental (■). Temperatura de reacción $200^\circ C$, tiempo de reacción 120 minutos.

La actividad catalítica disminuye cuando aumenta el contenido de telurio en el catalizador. De acuerdo con resultados anteriores para la oxidación parcial de propeno [13], este comportamiento se debe a la incorporación de telurio en los canales de la estructura TTB (para bajos contenidos de telurio) y/o a la presencia de fases amorfas poco reactivas (para altos contenidos de telurio), que favorecen un bloqueo parcial de los centros activos.

Según estos resultados, la incorporación de un elemento como Te ó Sb en los canales vacíos de los bronce, bloquea parcialmente los centros activos, disminuyendo la actividad catalítica del material. Respecto a la selectividad, se observa que los catalizadores que contienen telurio presentan altas selectividades a azufre (100%), mientras que el catalizador sin telurio presenta una selectividad a azufre menor (96%). Sin embargo, esta diferencia también está marcada por la conversión de H_2S .

5.2.2.3 Caracterización físico-química de los materiales después de ser empleados en la oxidación de H_2S

Como se ha descrito en los capítulos anteriores, los catalizadores que contienen como fase activa cristales de V_2O_5 , estos se transforman en V_4O_9 durante la oxidación de H_2S . Por ello, en esta sección se estudiará la naturaleza de los catalizadores de Mo y V después del test catalítico, para evaluar la estabilidad de estas fases cristalinas.

En la figura 5.12 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores después de ser empleados en la reacción. Si se compara con los catalizadores frescos (Fig. 5.9) no se observan diferencias significativas. Por tanto, podemos decir, que las fases cristalinas son estables en las condiciones de reacción, pero son poco activas.

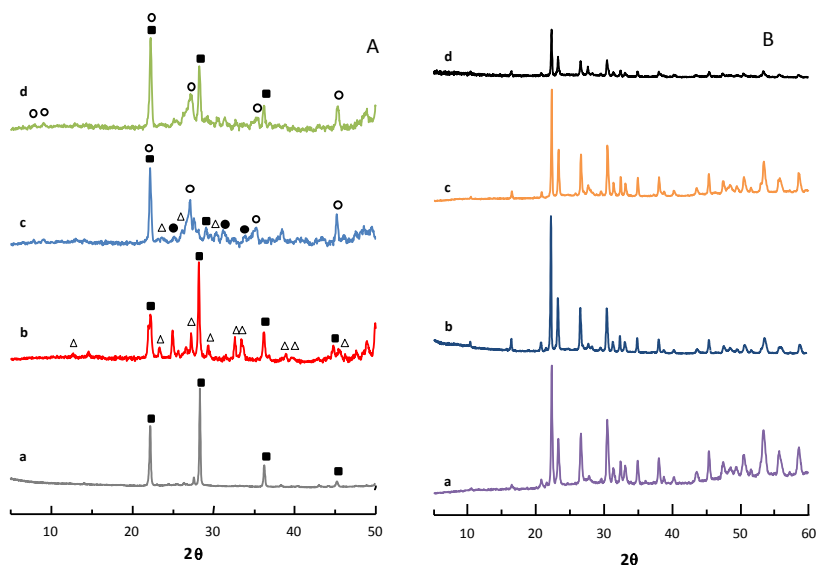


Figura 5.12: DRX de los catalizadores Mo-V después de ser empleados en la oxidación de H_2S , empleando como precursor de molibdeno: (A) heptamolibdato amónico: MT-C (a), MS-C (b), MT-H (c), MS-H (d); (B) ácido fosfomolibdico: MT-0 (a), MT-2 (b), MT-4 (c), MT-8 (d). Símbolos: Fase M1 (○), Fase M2 (■), o-MoO_3 (△), $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (●).

Mediante la espectroscopía Raman se confirman los resultados obtenidos por XRD. Así, no se observan cambios significativos en los catalizadores, independientemente del grado de desactivación que sufran durante la oxidación parcial de H_2S . Las bandas observadas en los espectros Raman de los catalizadores después de ser empleados son iguales a las encontradas en la bibliografía de materiales similares. [13, 14, 56]. Las bandas de Raman encontradas en la bibliografía más características para estos materiales aparecen a 840 , 875 , 915 y 985 cm^{-1} , las cuales están relacionadas con enlaces Mo-O-Mo y Mo=O en los catalizadores que presentan fase M1 y M2. Además de estas bandas en el catalizador que presenta fase M1 se observa otra banda a 470 cm^{-1} característica de la presencia de fase M1. Por otro lado, bandas similares a las anteriores también se observan en los catalizadores con estructura TTB.

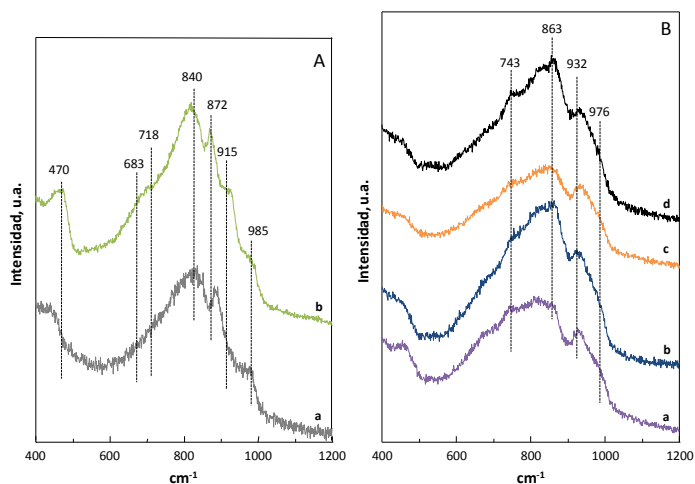


Figura 5.13: Espectros Raman de los catalizadores Mo-V después de ser empleados en la oxidación de H_2S , empleando como precursor de molibdeno: heptamolibdato amónico (A) catalizadores: MT-C (a), MS-H (b) y empleando ácido fosfomolibdico (B) catalizadores: MT-0 (a), MT-2 (b), MT-4 (c), MT-8 (d).

Como hemos visto hasta el momento, la desactivación de estos catalizadores no se debe a cambios estructurales. En este sentido, esta desactivación puede deberse a cambios superficiales. Por ello, se estudiaron dos de los catalizadores más representativos empleando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la tabla 5.4 se muestran las energías de ligadura de todos los elementos de los catalizadores MT-0 y MT-4 tanto para los activados térmicamente como para los empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno.

La energía de ligadura para el Mo 3d es similar para ambas muestras (232,1-232,6 eV). La diferencia de energías entre ambas no es significativa, y es similar a la del MoO_3 (232,5 eV), por tanto, el estado de oxidación del molibdeno en estos catalizadores debería ser mayoritariamente +6. Del mismo modo no se observan cambios apreciables en la energía de ligadura del niobio (Nb 3d_{5/2}) lo que sugiere la presencia de Nb⁺⁵. Sin embargo, en el caso del vanadio (V 2p_{3/2}) se observan diferencias importantes entre el catalizador con telurio y el catalizador sin telurio. El catalizador sin telurio presenta bandas asociadas a

V^{5+} (BE = 518,0 eV) y V^{4+} (BE = 516,5 eV), mientras que el catalizador con telurio únicamente presenta una banda asociada a la presencia de V^{4+} .

Tabla 5.4: Resultados XPS de los catalizadores más representativos con estructura TTB

Muestra	Energías de ligadura (eV)						
	Mo 3d _{5/2}	V 2p _{3/2}	Nb 3d _{5/2}	P 2p	Te 3d _{5/2}	S 2p _{3/2}	O 1s
MT-0	232,6	517,4 (52%)	206,9	133,6	–	–	530,3
		516,0 (48%)					532,0
MT-0 usada	232,5	517,0 (62%)	206,9	133,5	–	168,7 (75%)	530,1
		516,1 (38%)				163,6 (25%)	531,2
MT-4	232,1	516,2	206,3	133,0	576,0	–	529,7
							531,1
MT-4 usada	232,1(99,98%)	517,5 (16%)	206,3	133,0	576,0 (79%)	163,0	529,7
	229,0 (0,2%)	516,2 (84%)			572,8 (21%)		531,1

También se observa la presencia de PO_x^{n-} , (P 2p BE = 133,0-133,6 eV). Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía [13]. Además, se observan dos tipos de especies de oxígeno con energías de ligadura de 530,3-529,7 y 532,0-531,1 eV, las cuales son características de átomos de oxígeno en posiciones de red y en grupos hidroxilos, respectivamente.

Después del test catalítico, ambos tipos de catalizadores presentan especies de azufre en la superficie del catalizador. En el caso del catalizador sin telurio (MT-0), se observa la contribución de dos bandas, con valores a 163,7 eV (asignado al azufre elemental [58]) y a 168,7 eV (asignado a especies sulfato [58]). Sin embargo, en el caso del catalizador con telurio, solo se observa la contribución de una banda (BE = 163,0 eV) asignada a azufre elemental. Sin embargo, pero si observamos la energía del molibdeno se observa la contribución de una cantidad muy pequeña de MoS_2 (alrededor 0,2% de los átomos de Mo) (BE = 229,0 eV). Por tanto, la banda S 2p se debe principalmente a especies de azufre poliméricas en la superficie del catalizador (en el material con telurio) y a especies sulfato en la superficie del catalizador (en el material sin telurio). Por otro lado,

en el caso del catalizador con telurio, se observa una reducción de una parte de los iones Te^{4+} a Te^0 (21% de los átomos de Te) (BE = 572,8 eV). Para el resto de elementos, no se observan cambios significativos en los catalizadores usados.

En este sentido, la desactivación de los catalizadores con telurio puede también deberse a la reducción de las especies de Te^{4+} a Te^0 , el cual puede bloquear parcialmente los sitios activos de la superficie del catalizador.

5.2.2.4 Discusión

Los difractogramas de difracción de rayos X sugieren la formación de distintas fases cristalinas en función del precursor utilizado o del método de síntesis. En este sentido se observa la formación de fase M1 cuando se emplea heptamolibdato amónico como fuente de molibdeno y realizando la síntesis en condiciones hidrotermales. Por otro lado, empleando la misma fuente de molibdeno pero realizando la síntesis en condiciones de co-precipitación se obtiene principalmente sólidos que presentan la fase M2 (bronce hexagonal). Sin embargo, si se emplea ácido fosfomolibdico como fuente de molibdeno se observa la formación de un sólido que presenta la fase TTB.

En las condiciones de reacción estudiadas (generalmente 200°C y empleando mezclas de reacción con una relación molar $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 1$) los diferentes catalizadores empleados son activos y selectivos, aunque la actividad depende no tanto de la fase cristalina que presente, sino del metal incorporado en la red. En este sentido, se observa que el catalizador más activo es el que no presenta ningún elemento en las cavidades hexagonales. Por tanto, esta disminución en la actividad de los catalizadores al incorporar un elemento (Te ó Sb) en los canales podría deberse a una disminución en la acidez de estos materiales, dado que es conocido que la incorporación de Te o Sb favorece la síntesis de materiales con una menor acidez [56].

En el caso de los catalizadores con fase TTB, podría haber una segunda explicación. En efecto, se ha observado que la actividad catalítica disminuye a medida que aumenta el contenido de telurio en los catalizadores. Este hecho puede explicarse también considerando resultados previos de HREM de estos catalizadores [13], ya que se observa

la formación de una fase amorfa (Mo-Te) en la superficie de los catalizadores que contiene contenidos en telurio altos. Esta fase probablemente bloquea los centros activos del catalizador, y por ello a medida que aumenta el contenido de telurio presente en el gel de síntesis disminuye la conversión de sulfuro de hidrógeno. Por tanto, los centros activos deberían estar relacionados con pares Mo^{6+} - O-V^{4+} libres de telurio.

Por otra parte, los resultados obtenidos mediante DRX y Raman de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno no presentan diferencias significativas en comparación con los catalizadores activados térmicamente. En este sentido, aunque el catalizador se desactiva en las condiciones de reacción la fase cristalina no sufre ninguna modificación.

Sin embargo, el estudio de estos catalizadores mediante XPS de los catalizadores después de reacción si presenta cambios importantes. Así, el espectro XPS del catalizador sin telurio (MT-0) muestra la presencia de especies de azufre en la superficie del catalizador, tanto en forma de azufre elemental como en forma de especies sulfato. Sin embargo, en el catalizador con telurio (MT-4) se observa la presencia de azufre elemental y, en menor proporción, de sulfuro de molibdeno. Además, en este último, se observa la reducción de algunos de los iones Te^{4+} a Te^0 . En este sentido, la mayor desactivación de los catalizadores con telurio podría deberse a que parte de los átomos de telurio metálico se depositan en la superficie del catalizador bloqueando parcialmente los centros activos de estos. El origen de sulfuro de molibdeno en la muestra MT-4 podría estar relacionado con las especies amorfas de Mo-Te que se forman en la superficie del catalizador que, al reducirse el Te a telurio metálico (y evaporarse parcialmente durante la reacción), se generan especies de Mo muy reactivas que reaccionarán con H_2S para formar el sulfuro de molibdeno. Esta reacción no se produce en el caso del bronce sin telurio, dado que no existen especies de Mo fuera de la estructura del bronce.

5.3 ESTUDIO SOBRE LA SUSTITUCIÓN TOTAL O PARCIAL DE Mo POR W EN LOS CATALIZADORES Mo-V-X CON ESTRUCTURA TTB

5.3.1 Consideraciones generales

En la sección anterior se ha estudiado el efecto de diferentes estructuras en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno. Según este estudio no existen grandes diferencias en la actividad catalítica en función de las diferentes fases cristalinas de los materiales estudiados. Aparentemente, los pares Mo-O-V presentes en estos catalizadores son activos y selectivos en la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental. Sin embargo, la incorporación de telurio o antimonio, los cuales son considerados como promotores en la oxidación de olefinas y de alcanos, tiene una influencia negativa en la actividad catalítica para la oxidación parcial de H_2S . La incorporación de estos metales en la síntesis parece estabilizar la formación de las fases cristalinas, pero también, favorece la disminución drástica de los centros ácidos de la superficie del material [59-61]. Por tanto, esta disminución de la actividad podría estar relacionada con la disminución de los centros ácidos.

Debido a estos resultados, se ha estudiado la influencia de la sustitución isomórfica (total o parcial) de Mo por W sobre las propiedades catalíticas de este tipo de materiales, ya que el wolframio confiere generalmente una mayor acidez que el molibdeno. Esto es posible debido a que los radios iónicos del Mo^{6+} y el W^{6+} (0,73 y 0,74 Å respectivamente [62]) son muy similares.

5.3.2 Resultados y discusión

5.3.2.1 Caracterización físico-química de los materiales

En la tabla 5.5 se resume, de forma comparativa, algunas de las características de los materiales estudiados. En todos los casos, los sólidos obtenidos poseen un área superficial menor de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. También destacar que la cantidad de Te en los catalizadores MWT-X (donde X es la relación $\text{W}/(\text{Mo}+\text{W})$ en %; X= 25, 50, 75) es inferior a la observada para MT-100 y WT-100.

Tabla 5.5: Características generales de los materiales Mo-W-V-Nb-P-Te

Muestra	Te/Mo	W/(Mo+W)	Composición del catalizador ^a	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
	en gel	en gel	Mo/W/Nb/V/P/Te	
M-100	0	0	1/0/0,48/0,16/0,11/0	3,0
MW-25	0	0,25	0,70/0,30/0,41/0,20/0,08/0	nd
MW-50	0	0,50	0,54/0,46/0,41/0,20/0,08/0	12,3
MW-75	0	0,75	0,48/0,52/0,55/0,23/0,16/0	nd
W-100	0	1,0	0/1/0,86/0,29/0,06/0	14,4
MT-100	0,04	0	1/0/0,39/0,16/0,08/0,15	4,0
MWT-25	0,04	0,25	0,70/0,30/0,41/0,20/0,08/0,03	5,0
MWT-50	0,04	0,50	0,54/0,46/0,63/0,20/0,08/0,06	6,8
MWT-75	0,04	0,75	0,36/0,64/0,53/0,23/0,16/0,04	7,7
WT-100	0,04	1,0	0/1/0,69/0,25/0,06/0,13	9,5

^a Resultados de análisis químico por AES-ICP del material después de ser activado; nd = no disponible

En la figura 5.14 se muestran los difractogramas de los materiales, sin telurio (Fig. 5.14 A) y con telurio (Fig. 5.14 B) después de ser activados térmicamente. En todos los casos, las difracciones pueden asignarse a la celda unidad de la estructura TTB [JCPDS 80-02136]. Las muestras sin W (M-100 y MT-100, Fig. 5.14 A y Fig. 5.14 B) presentan picos de difracciones a $2\theta = 22,2; 23,3; 26,6; 30,5; 33,2$ y $35,0^\circ$. La sustitución de Mo por W en la estructura cristalina, da como resultado un desplazamiento de la posición del pico de difracción debido a cambios en la celda unidad. La sustitución isomórfica de W por Mo es posible debido a que ambos presentan similares radios iónicos y la misma coordinación.

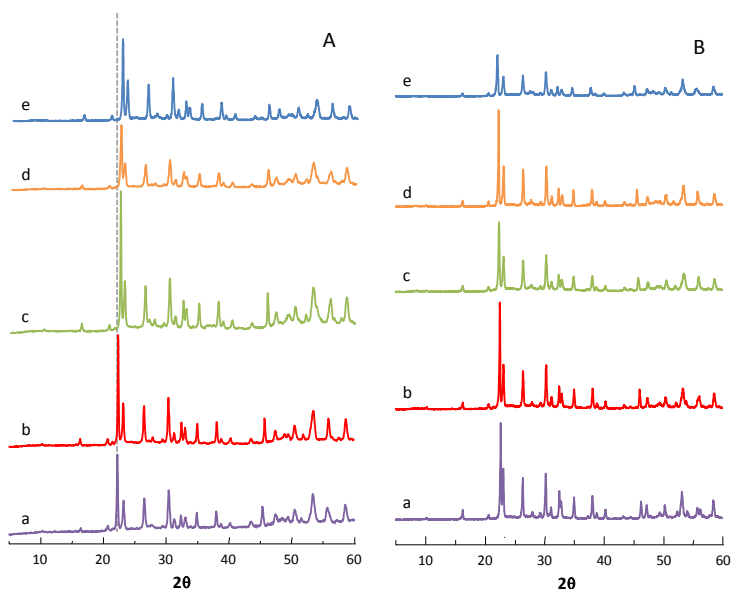


Figura 5.14: DRX de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB, sin telurio (A), espectros: M-100 (a), MW-25 (b), MW-50 (c), MW-75 (d) y W-100 (e) y con telurio (B), espectros: MT-100 (a), MWT-25 (b), MWT-50 (c), MWT-75 (d) y WT-100 (e). La línea vertical discontinua señala la posición de un pico de la muestra M-100 como referencia para poder ver el desplazamiento de la posición de los picos al sustituir Mo por W, debido a los cambios en la celda unidad.

En este sentido, y debido al ligero mayor radio iónico del wolframio, los parámetros de celda varían ligeramente al aumentar el contenido de wolframio, por ejemplo, el eje A incrementa, en cambio el eje C decrece [14]. Esto lleva a que en los materiales con W, se observe un ligero desplazamiento de algunos de los picos de difracción (Fig. 5.14). Por otro lado, no se observan diferencias significativas entre los materiales con telurio ó sin telurio.

En la figura 5.15 A se muestran los espectros Raman de los materiales más representativos con diferente relación molar W/(W + Mo). El catalizador sin W, M-100, muestra un hombro a 976 cm^{-1} , el cual se puede asignar a la vibración del doble enlace Mo=O, y bandas intensas a 932, 863, 820, 743 y 687 cm^{-1} debidas a vibraciones de los enlaces puente Mo-O-X [62] (Fig. 5.15 A, espectro a).

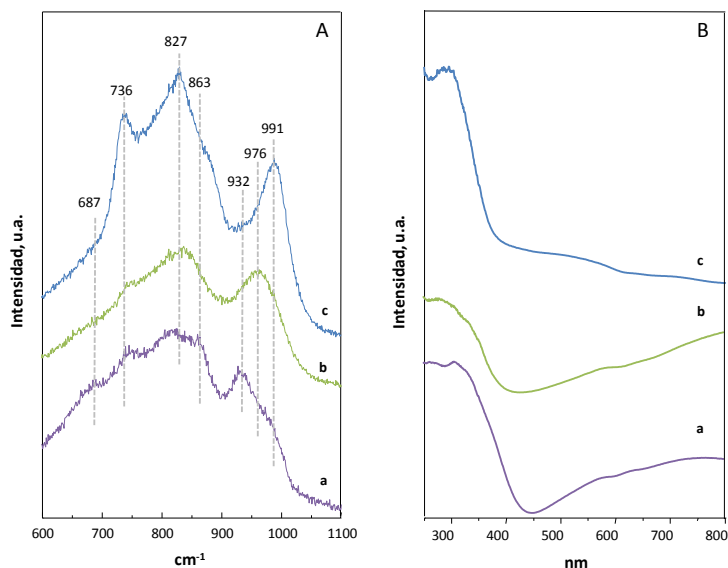


Figura 5.15: Espectros Raman (A) y espectros DR-UV-vis (B) de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB, espectros: M-100 (a), MW50 (b), W-100 (c).

El catalizador sin Mo, W-100, muestra 3 bandas intensas a 991 cm^{-1} , característica de la vibración del doble enlace $\text{W}=\text{O}$, y a 827 y 736 cm^{-1} , características de las vibraciones del enlace $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ [63, 64] (Fig. 5.15 A, espectro c). Sin embargo, en el material donde se ha sustituido parcialmente el Mo por W (Fig.15 A, espectro b), se observa un desplazamiento de la banda asociada a la vibración del doble enlace $\text{W}=\text{O}$ a frecuencia menores, mientras que se produce un desplazamiento a mayores frecuencias para las vibraciones $\text{Mo}-\text{O}-\text{W}$ y $\text{W}-\text{O}-\text{W}$. Cabe destacar, que la intensidad relativa de las bandas varía con la composición, dependiendo de la relación $\text{W}/(\text{W} + \text{Mo})$.

Por otro lado, en la figura 5.15 B se muestran los espectros de DR-UV-vis de los materiales más representativos con diferente relación molar $\text{W}/(\text{W} + \text{Mo})$. La muestra sin W se caracteriza por la presencia de una banda intensa a 350 nm , la cual se debe a la presencia de Mo^{6+} ($250\text{-}400\text{ nm}$) [65], V^{5+} ($250\text{-}450\text{ nm}$) [66], y Nb^{5+} ($235\text{-}310\text{ nm}$) [67] (Fig. 5.15 B, espectro a). Además de esta banda ancha, se observan también bandas a 550 y

650 nm, las cuales sugieren la presencia de Mo y V en estados de oxidación menores de +6 y +5, respectivamente [65].

En el caso del catalizador con W (Fig. 5.15 B, espectro c) o de catalizadores con mezclas Mo/W (Fig. 5.15 B, espectro b), los espectros RD-UV-vis son similares a los del catalizador sin W (Fig. 5.15 B, espectro a). Así, se observa la presencia de una banda ancha en el rango de 200-450 nm y bandas de menor intensidad en el rango de 550-700 nm. Esto se explica porque la banda característica de W^{6+} se observa en el mismo rango que las especies Mo^{6+} [68]. Así, de acuerdo con los diferentes resultados de caracterización, podemos concluir la sustitución parcial y/o total de Mo por W en la estructura TTB.

Según los resultados obtenidos de caracterización, el W puede sustituir al Mo sin modificar la estructura. Pero esta sustitución puede afectar a la incorporación del resto de elementos, como consecuencia de los diferentes radios iónicos y la reducibilidad de los átomos de Mo y W, lo que podría condicionar de manera diferente la incorporación de V^{4+}/V^{5+} y Nb^{5+} , pero también de Te.

Por otro lado, queda evidente que la incorporación de especies de W en el gel de síntesis favorece mejores propiedades texturales de los materiales calcinados, favoreciendo materiales con un área superficial mayor. Por esto, parecía de interés el estudio de la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno.

5.3.2.2 Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno

La actividad catalítica de estos bronce de Mo con estructura TTB con diferente relación atómica W/(W + Mo) se ha estudiado a 200°C y a un tiempo de contacto, W/F, de 32,5 g_{cat} h mol⁻¹. En todos los casos, los productos principales de la reacción fueron azufre y agua. En algunos casos se obtuvo dióxido de azufre como producto muy minoritario.

En la figura 5.16 se muestra la variación de la conversión de H₂S, para los distintos materiales estudiados, en función del tiempo de reacción. Como se observa, la incorporación de wolframio tiene una fuerte influencia en la actividad catalítica para la oxidación parcial de H₂S.

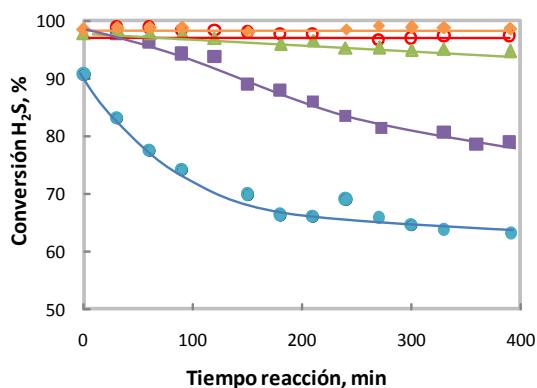


Figura 5.16: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a $200^\circ C$ para los óxidos mixtos con M/-W con estructura TTB sin telurio. Símbolos: M-100 (■), MW-25 (○), MW-50 (▲), MW-75 (◆) y W-100 (●).

Los resultados muestran que el catalizador de molibdeno (M-100) es más activa que el catalizador de wolframio (W-100). Sin embargo, no se observan cambios importantes en la selectividad a azufre. En cambio, la sustitución parcial de W por Mo aumenta la conversión, esto puede deberse a un aumento en el área del catalizador a medida que aumenta el contenido de wolframio. Según estos resultados el área del catalizador y el contenido de molibdeno en la superficie del catalizador son aspectos claves para explicar las variaciones de la conversión de sulfuro de hidrógeno, con un efecto sinérgico entre ambos metales. Además, la estabilidad del catalizador también se ve afectada en función de la relación de Mo/W. Los materiales con ambos metales (Mo y W) son más estables que los materiales que presentan solo Mo ó W.

Por otro lado, se estudió el efecto de la incorporación de telurio en estos materiales con Mo/W y estructura TTB. La figura 5.17 muestra la variación de la conversión de H_2S con la relación atómica de $W/(W + Mo)$, a $200^\circ C$ y 120 minutos de reacción. Sí la actividad catalítica de los materiales sin telurio variaba dependiendo de la relación Mo/W ($MoW > Mo > W$), los materiales con telurio muestran un comportamiento algo diferente.

Para explicar este comportamiento, debemos tener en cuenta que, al tener diferencia de área superficial importante dependiendo de la relación Mo/W, la dispersión del Te también será diferente. Así, cuando se preparan catalizadores con una relación atómica Te/(Mo + W) de 0,04 el telurio en posiciones fuera de la red será menor cuanto mayor sea el área superficial (o, lo que es lo mismo, el contenido de wolframio). Y, en efecto, la actividad catalítica aumenta cuando aumenta la relación W/(Mo + W).

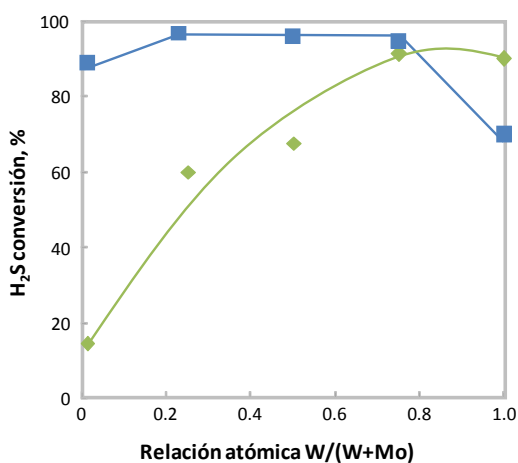


Figura 5.17: Variación de la conversión de H₂S con el contenido de W/(Mo + W) a 200°C y para un tiempo de reacción de 120 min sobre óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB con telurio y sin telurio. Símbolos: sin Te (■) y con una relación Mo/Te=0,04 (◆).

En la figura 5.18 se muestra la variación de la conversión con el tiempo de reacción para las muestras MW-50 y MWT-50. Como en el caso de los catalizadores con molibdeno (sin wolframio), los catalizadores con telurio muestran una importante desactivación, mientras que la desactivación fue muy pequeña en el caso de los catalizadores sin telurio. Como hemos mencionado anteriormente, la menor actividad en los materiales con telurio se puede deber a la presencia de una fase amorfa que contiene Te-Mo, la cual bloqueara parcialmente los sitios activos del catalizador, o bien como hemos visto anteriormente los iones de Te⁴⁺ se reducen parcialmente a telurio metálico en las condiciones de reacción, lo que provoca un bloqueo parcial de los centros activos.

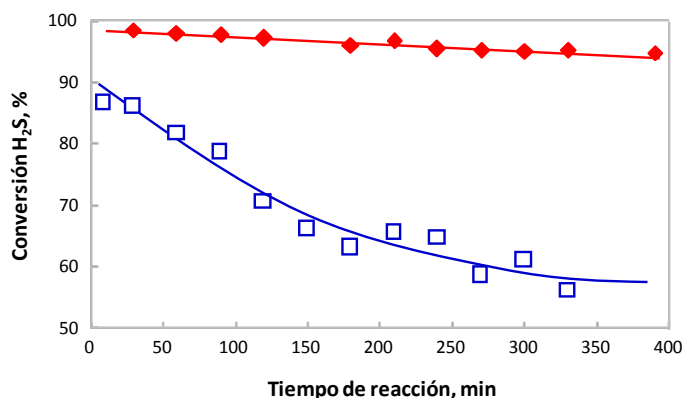


Figura 5.18: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a $200^\circ C$ para los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB. Símbolos: MW-50 (♦) y MWT-50 (□).

De acuerdo a estos resultados, la sustitución isomórfica parcial de W tiene una influencia positiva tanto en la actividad como en la estabilidad del catalizador. Sin embargo, la presencia de átomos de telurio en la red y/o en posiciones fuera de la red tiene una influencia negativa tanto en la actividad catalítica como en la estabilidad del catalizador para los catalizadores que contienen ambos metales (Mo-W).

5.3.2.3 Caracterización físico-química de los catalizadores usados

Con el fin de conocer si el catalizador cambia durante la reacción, se han estudiado los catalizadores usados. En la figura 5.19 se muestra los difractogramas de rayos X de los catalizadores después de ser empleados en la reacción. No se observan diferencias entre estos difractogramas y los de los catalizadores activados térmicamente (Fig. 5.14). Esto sugiere que la fase cristalina en los catalizadores usados es la misma que en las muestras frescas.

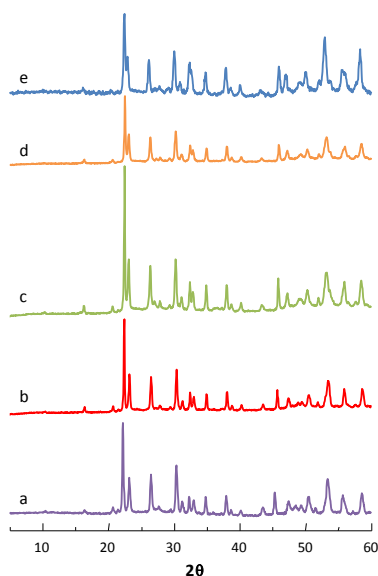


Figura 5.19: DRX de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S , espectros: M-100 (a), MW-25 (b), MW-50 (c), MW-75 (d) y W-100 (e).

Estos resultados se confirman con el estudio por espectroscopía Raman, ya que no se observan cambios apreciables en los catalizadores después de ser empleados en reacción. Tampoco se observa la presencia de las bandas características del azufre (bandas a 150 y 218 cm^{-1} , asignada al modo de vibración de tensión del S-S-S y a 472 cm^{-1} , asignada al modo de vibración de flexión de especies poliméricas de S adsorbidas en multicapa [69]), ni la presencia de bandas a 984 y 1060 cm^{-1} , debidas a la formación de sulfato de vanadilo [70]. Según estos resultados, la desactivación en algunos de los catalizadores no se debe a la formación de compuestos de azufre.

Por último, de acuerdo con los espectros de DR-UV-vis, se puede concluir la presencia de especies Mo^{6+} , Mo^{5+} , V^{5+} , V^{4+} , W^{6+} y Nb^{5+} en los catalizadores usados, a pesar de las dificultades de una asignación precisa, lo que sugiere que no existen cambios importantes con respecto a los catalizadores frescos (Fig. 5.20 B).

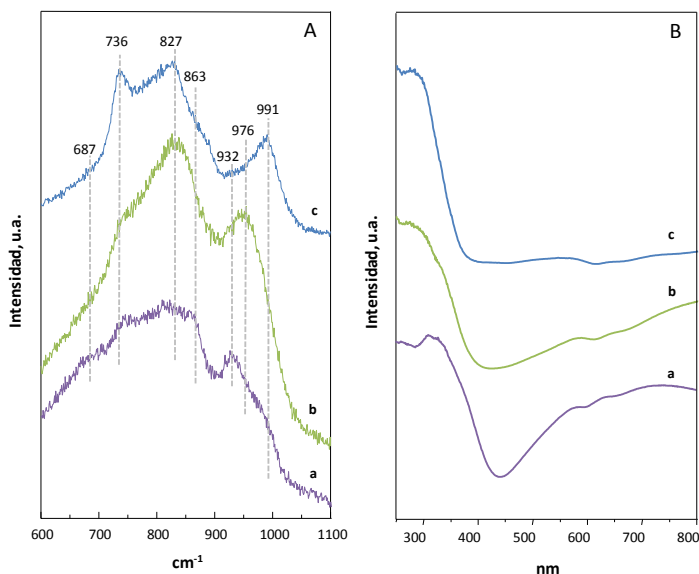


Figura 5.20: Espectros Raman (A) y espectros DR-UV-vis (B) de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S , espectros: M-100 (a), MW50 (b), W-100 (c).

Según los resultados de caracterización de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación, no se observan grandes diferencias en ellos. Por tanto, la desactivación que sufren los catalizadores M-100 y W-100 no puede ser explicada por cambios de la estructura. Por lo que, los catalizadores después de reacción, han sido caracterizados mediante XPS. En la tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos para el catalizador W-100 antes y después de reacción. Recordar que en el caso del catalizador M-100 se ha presentado anteriormente (Tabla 5.4).

Cuando se comparan los resultados de XPS antes y después de reacción, no se observan cambios significativos. En el catalizador fresco, W-100, se observa la presencia de W^{6+} (BE = 36,0 eV), Nb^{5+} (BE = 207,6 eV), V^{5+} (BE = 517,8 eV) y V^{4+} (BE = 516,8 eV), cuya asignación se basa de acuerdo con los valores de las energías de ligadura encontradas en la bibliografía [14]. Por otro lado, los catalizadores usados no muestran diferencias significativas a excepción de la aparición de dos bandas en la región S 2p_{3/2} (1,7% de la

relación atómica), con valores a 164,7 eV (asignado al azufre elemental [58]) y a 169,1 eV (asignado a especies sulfato [58]).

Tabla 5.6: Resultados XPS de los catalizadores M/W-V-Nb-P

Muestra	Energías de ligadura (eV)					
	W 4f _{7/2}	V 2p _{3/2}	Nb 3d _{5/2}	P 2p	S 2p _{3/2}	O 1s
W-100	36,0	517,8 (68%)	207,5	134,1	–	530,8
		516,8 (32%)				532,8
W-100 usada	35,7	517,4 (49%)	207,2	133,8	169,1 (78%)	530,5
		516,3 (51%)			164,7 (22%)	532,1

Por tanto, la única explicación de la desactivación que sufren estos catalizadores debería estar relacionada con la formación de especies de azufre adsorbidas en la superficie del catalizador.

5.3.2.4 Discusión

De acuerdo con los resultados de caracterización, la sustitución parcial o total de Mo por W en los catalizadores Mo-V-X con estructura TTB es posible. Esto supone un cambio en los parámetros de celda, debido a un mayor radio iónico del wolframio. También se observan desplazamientos de las bandas Raman relacionadas con W respecto a las correspondientes bandas con Mo.

Por otra parte, la adición de telurio en estos catalizadores no modifica aparentemente la estructura de estos (inicialmente los iones telurio ocupan los canales pentagonales de la estructura), aunque para contenidos de Te no muy altos se empieza a formar un compuesto amorfo Mo-Te en la superficie del catalizador [13]. La cantidad de fase amorfa es menor a medida que aumenta el contenido de W, dado que en estos casos aumenta el área superficial del catalizador.

En las condiciones de reacción estudiadas (generalmente 200°C y empleando mezclas de reacción con una relación molar O₂/H₂S = 1) los diferentes catalizadores

empleados son activos y selectivos, aunque la actividad depende de la relación atómica $W/(W + Mo)$. Para los catalizadores sin telurio la actividad varía según el siguiente orden: $MoW > Mo > W$. Además de presentar una mejor actividad los catalizadores que contiene ambos metales, presentan una mejor estabilidad. Estos catalizadores son estables en todo el período de tiempo estudiado, en cambio, los materiales con sólo molibdeno o sólo wolframio se desactivan en las condiciones de reacción. En este sentido, se observa un efecto sinérgico entre ambos metales.

Por otra parte, los catalizadores que contiene telurio presentan una actividad diferente. En este sentido la actividad catalítica de estos óxidos varía según: $W > MoW > Mo$. Esta mayor actividad para el catalizador con wolframio en comparación con el mismo catalizador pero sin telurio, puede deberse a una menor cantidad de telurio en posiciones fuera de red, ya que al aumentar el área de estos materiales, se pueden albergar mayor cantidad de iones telurio en posiciones de red. Además, la formación de la fase amorfa Te-Mo, la cual probablemente bloquea ciertos sitios activos de la superficie del catalizador, no se forma en los catalizadores sin molibdeno.

Por último, la caracterización de estos materiales después de ser empleados en la reacción no muestra cambios significativos en la estructura de estos materiales, lo que nos lleva a la conclusión de que la fase TTB es estable en las condiciones de reacción estudiadas. En cambio, el estudio de la superficie del catalizador muestra depósitos de azufre en la superficie de estos. En este sentido, la desactivación de los catalizadores que sólo presentan uno de los metales (M-100 y W-100) se debe a la formación de especies de azufre depositadas en la superficie del catalizador, las cuales bloquean parcialmente los sitios activos del catalizador.

5.4 ÓXIDOS MIXTOS DE WOLFRAMIO CON ESTRUCTURA HEXAGONAL

5.4.1 Consideraciones previas

Es conocido que en los catalizadores con molibdeno la presencia de Te aumenta la estabilidad del bronce por lo que es muy difícil obtener la fase M1 ó M2 sin telurio. Sin embargo, la presencia de Te disminuye la actividad catalítica de estos materiales. Además,

como hemos visto, los catalizadores con wolframio son más activos que con molibdeno. Por tanto, y dado que se han descrito bronce hexagonales con wolframio con los canales hexagonales vacíos, parecía de interés estudiar este tipo de materiales pero incorporando vanadio en la estructura. En el momento de iniciar este estudio no se había descrito la síntesis de materiales con W y V con estructura HTB. Recientemente, Ueda y col. [71] han presentado la síntesis de unos catalizadores similares.

En este apartado se va a explorar la posible aplicación de los bronce de wolframio hexagonales para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. La elección de estos materiales, se basa en el hecho de sus propiedades ácidas.

Como se ha visto anteriormente son necesarias las propiedades ácidas, pero principalmente se necesitan centros redox para poder transcurrir la reacción. Por tanto, en esta sección, se van a sintetizar bronce de wolframio en los cuales se sustituirá isomórficamente wolframio por vanadio para conferirle al material propiedades redox, ya que la acidez superficial de estos materiales vendrá dada por el wolframio; el wolframio tanto en su estado de oxidación +6 como en +5 presenta sitios ácidos superficiales [72].

También se estudiará el efecto de la incorporación de Nb a los catalizadores W-V-O. Esta elección se basa en el hecho de que la incorporación de éste elemento en sistemas catalíticos Mo-V-X-Nb (X = Te ó Sb), en especial la fase M1, parece ser la vía más adecuada para la obtención de materiales con mayor área superficial y que proporcionan rendimientos a productos de oxidación parcial superiores a los alcanzados con los sistemas ternarios Mo-V-X (X = Te ó Sb).

Por otro lado, como se ha mencionado anteriormente la ecuación estequiométrica de los bronce de wolframio con estructura HTB se puede describir como $[M_x(W_x^{5+}W_{1-x}^{6+})O_3]$, lo que indica la presencia de iones wolframio con estado de oxidación +5, el cual podría ser reemplazado por iones pentavalentes de tamaño similar como es el caso de Nb [57].

5.4.2 Resultados y discusión

5.4.2.1 Caracterización físico-química de los materiales

La síntesis de los materiales para este estudio se ha llevado a cabo por el método hidrotermal, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2.3. En la tabla 5.7 se resumen las principales características de los materiales con W y V ó W, V y Nb. La cantidad final de vanadio incorporado en las muestras es algo inferior a la empleada en el gel de síntesis. Por otro lado, se observa un aumento del área superficial del catalizador al aumentar la relación atómica V/(W + V) en el catalizador. Pero este aumento es más acusado en los catalizadores con niobio.

Tabla 5.7: Características generales de los materiales W-V-O

Muestra	Relación atómica W/V/Nb		S _{BET}	Resultados TPD-NH ₃ ^c		Resultados TPR-H ₂ ^d	
	En gel ^a	En catalizador ^b		μmol/g	μmol/m ²	Pico 1	Pico 2
WV-0	1/0/0	1/0/0	30,6	135	4,4	0,67	4,87
WV-2	1/0,2/0	1/0,14/0	19,0	72,3	3,8	0,59	2,09
WV-3	1/0,3/0	1/0,22/0	20,6	76,3	3,7	0,42	2,48
WV-4	1/0,4/0	1/0,30/0	23,8	107	4,5	0,44	2,54
WV-5	1/0,5/0	1/0,31/0	21,0	112	5,3	0,40	2,43
WV-6	1/0,6/0	1/0,31/0	26,0	117	4,5	0,65	2,55
m-WO₃	1/0/0	1/0/0	10,7	23,7	2,2	0,15	2,30
WVNb-1	1/0,2/0,15	1/0,12/0,16	57,3	192	3,4	0	3,99
WVNb-2	1/0,2/0,30	1/0,11/0,20	59,6	211	3,5	0,71	2,31
WNb	1/0/0,2	1/0/0,25	28,3	121	4,3	0,17	8,79

^a Relación atómica del gel de síntesis;

^b Resultados de análisis químico por EDX del material;

^c Cantidad de amoníaco adsorbido a 100°C durante el experimento de TPD-NH₃, por gramo o por área superficial de catalizador (medido en condiciones estándar de presión y temperatura);

^d Consumo de H₂ durante el experimento de TPR-H₂ en mmol_{H2}/g, en la región de temperaturas de 450-550°C (pico 1) y 550-750°C (pico2)

Los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras antes de ser calcinadas se muestran en la figura 5.21. En todos los casos se observan claramente tres cambios de peso, lo que estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores para materiales similares de wolframio [73, 74]: i) a temperaturas inferiores a 200°C se observa la primera pérdida de masa, entre un 3,3 y un 3,5% de masa, debido a la eliminación de agua, ii) en el intervalo de temperaturas de 300 a 450°C se observa una segunda pérdida de masa, entre 1,6-2,3%, debido a la eliminación de cationes amonio (los cuales deben estar en los canales hexagonales de estos materiales), iii) se observa un aumento de peso alrededor de 560°C, para las muestras que contiene vanadio, lo que sugiere que estas muestras se oxidan a esta temperatura y, por tanto, el V puede estar en un estado de oxidación menor de +5. En ese sentido, el incremento de peso aumenta a medida que aumenta el contenido de vanadio en los catalizadores.

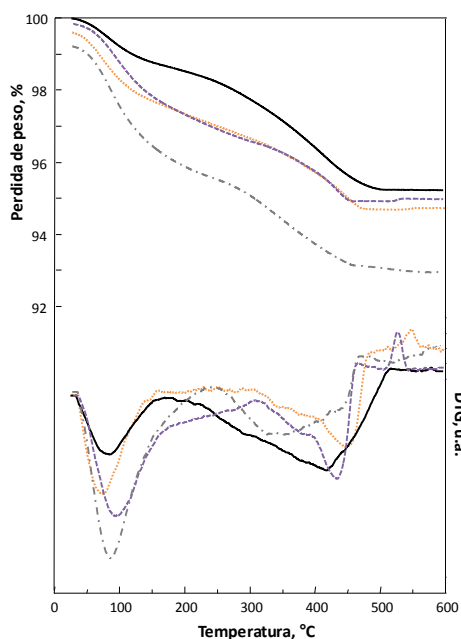


Figura 5.21: Resultados de TG y DTG de los catalizadores sin calcinar WV-0 (—), WV-2 (....), WV-4 (- - -) y WVNb-1 (- · - · -), en una atmósfera de aire (50 ml min^{-1}) y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Si nos centramos en la región en la que se produce la eliminación de los iones amonio, se observa una banda más ancha en el caso de los catalizadores WV-0 y WVNb-1. En estos casos la pérdida de peso también es mayor, lo que sugiere que el número de centros ácidos en estos catalizadores será mayor. En cambio, la temperatura a la que se observa la eliminación de los iones amonio es mayor para los catalizadores WV-2 y WV-4, lo cual sugiere una mayor fortaleza ácida en estos dos casos.

En la figura 5.22 se muestran los difractogramas de DRX de las muestras W-V-O sin activar (precursores) y activados con N_2 a $550^\circ C$. Los difractogramas de DRX, tanto de los precursores como de los materiales activados son muy similares, es decir, no se observa transformación de la fase cristalina al tratarlos a elevadas temperaturas en N_2 , aun cuando se produce la eliminación de los cationes amonio de los canales hexagonales. Esto sugiere una relativa estabilidad térmica del material.

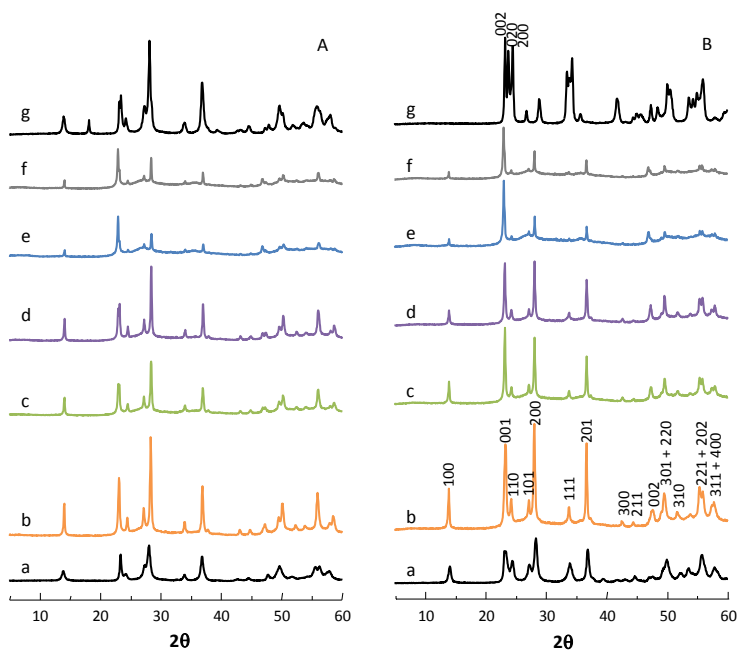


Figura 5.22: DRX de los óxidos mixtos de W-V-O precursores (A) y activados con N_2 (B). Espectros: WV-0 (a), WV-2 (b), WV-3 (c), WV-4 (d), WV-5 (e), WV-6 (f) y $m-WO_3$ (g).

Los picos de difracción en la figura 5.22 A y B, espectros a-f pueden ser indexados de acuerdo con los resultados publicados anteriormente para la estructura hexagonal del WO_3 (JCPDS: 33-1387). No se observa la formación de otras fases cristalinas. Sin embargo, la cristalinidad de los materiales con vanadio decrece al aumentar el contenido de vanadio en los materiales.

Por otro lado, cabe destacar que la muestra sin vanadio ha sido calcinada a una temperatura inferior (450°C) para obtener un material relativamente puro. En efecto, está descrito que el h-WO_3 es una fase metaestable, en la cual los cationes amonio que se encuentran en los canales hexagonales estabilizan la estructura, mientras que cuando estos son eliminados completamente la estructura colapsa formándose el óxido de wolframio monoclinico [75] (Fig. 5.23).

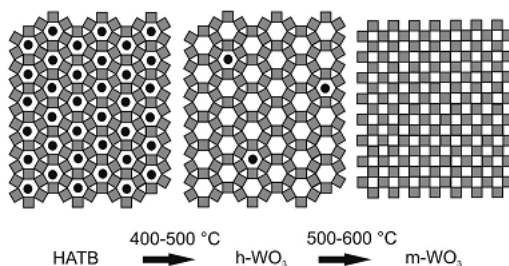


Figura 5.23: Transformación de fases entre el HATB(hexagonal ammonium tungsten bronze), h-WO_3 y el m-WO_3 [75].

Señalar también que el material sin vanadio, con estructura hexagonal, no se puede sintetizar directamente por vía hidrotermal. Sin embargo, este se ha sintetizado cuando se incorporó ácido oxálico en el gel de síntesis. Por esto, la síntesis de este material se ha realizado adicionando ácido oxálico, lo que parece favorecer la reducción parcial de algunos de los W^{6+} a W^{5+} , estabilizando la estructura hexagonal. Ya que como hemos mencionado anteriormente, la fórmula de los bronce de wolframio es $[\text{M}_x(\text{W}_x^{5+}\text{W}_{1-x}^{6+})\text{O}_3]$, donde M en nuestro caso son los cationes amonio provenientes del wolframato amónico.

Si observamos el espectro g de la figura 5.17 A, en la cual la síntesis se ha realizado sin ácido oxálico, se puede observar una mezcla de fases en el precursor. Así, además de la fase hexagonal, se observa un pico a 18° (lo que sugiere la presencia de $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 54-1012)) y dos picos a $23,12^\circ$; $23,59^\circ$ (característicos del WO_3 monoclinico (JCPDS: 43-1035)).

Por otra parte, el catalizador sin vanadio activado a 600°C con N_2 (Fig. 5.22 B, espectro g) muestra un difractograma diferente, el cual corresponde al WO_3 monoclinico (JCPDS: 43-1035).

Debemos destacar que la sustitución isomórfica de W por V en la red produce un ligero desplazamiento de la posición de los picos debido a cambios en la celda unidad. Como se observa en la figura 5.24 el eje-A aumenta, mientras que el eje-C disminuye. Ambos parámetros varían linealmente en función del grado de sustitución. Sin embargo, el eje-A para la muestra sin vanadio (WV-0), no sigue la distribución lineal. Esto puede deberse a que la síntesis de este material es distinta, ya que ha sido necesario adicionar ácido oxálico en el gel de síntesis para favorecer la obtención de la fase HTB.

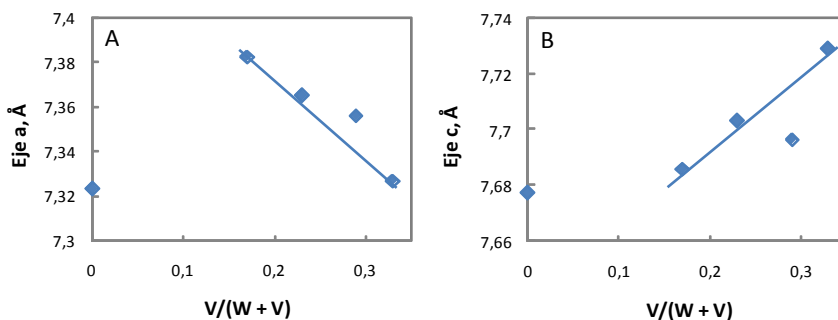


Figura 5.24: Variación de los parámetros de la celda unidad en la estructura HTB en función del grado de sustitución de W por V: eje-a (A) y eje-c (B).

Por tanto, y de acuerdo con estos resultados, la incorporación de vanadio estabiliza la fase hexagonal, ya que estas muestras han sido calcinadas a 600°C y la estructura no colapsa. Además, ha sido posible la eliminación completa de los cationes amonio en estos materiales, tal y como se deduce de los resultados de termogravimetría.

Por otra parte, en la figura 5.25 se muestran los difractogramas de rayos-X de los sistemas catalíticos a los que se les ha incorporado también niobio, y que han sido activados a 600°C con N₂. En todos los casos, las difracciones pueden asignarse a la celda unidad de la estructura hexagonal del WO₃ (JCPDS: 33-1387). La muestra sin vanadio (WNb, Fig. 5.25, espectro c) presenta también las mismas difracciones, pero se caracteriza por la presencia de bandas más anchas. Por tanto, la presencia de Nb (y quizás también de oxalato) durante la síntesis favorece la formación de picos de difracción más anchos, característicos de sólidos con baja cristalinidad. Por lo tanto, la formación de un sólido amorfo en los materiales con niobio debe estar relacionada con la incorporación del oxalato de Nb en el gel de síntesis, ya que la formación del sólido amorfo aumenta al aumentar el contenido de niobio en los materiales. La sustitución de W por V y/o Nb en la estructura cristalina, da como resultado un desplazamiento de la posición del pico debido a cambios en la celda unidad, posiblemente debido a que el radio iónico de estos cationes es similar.

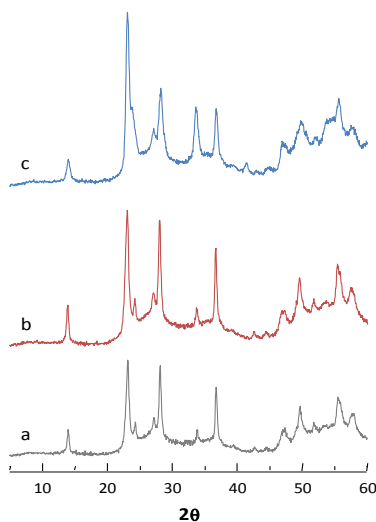


Figura 5.25: DRX de los óxidos mixtos de W-V-Nb activados con N₂. Espectros: WVNb-1 (a), WVNb-2 (b), WNb (c).

La morfología de los materiales se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 5.26 se muestran algunas de las micrografías SEM de los

materiales sin activar. En todas ellas se observan muestras bastante homogéneas. Para el material sin vanadio (WV-0) (Fig. 5.26, a) se observan cristales de morfología irregular formando agregados. Esta micrografía es similar a la encontrada por Huo y col. [76] para los bronce de wolframio con fase hexagonal. Sin embargo, se observan grandes diferencias en la morfología de los materiales al incorporar vanadio en el gel de síntesis (Fig. 5.26, imágenes b, c, d). En todos los casos se observa la presencia de agregados compuestos por cristales con forma de agujas. El tamaño de estos agregados depende de la cantidad de vanadio del material. Así, en el material con mayor contenido en vanadio (Fig. 5.26, imagen d), se forman esferas compuestas por agujas de tamaño mucho más pequeño que en el caso del WV-2.

Al incorporar niobio en el gel de síntesis se aprecian cambios significativos, aunque entre ellas muestran un aspecto bastante similar. Así, se observa la presencia de cristales de distintos tamaños, siendo la muestra con mayor contenido en niobio la que parece formar cristales más pequeños y más homogéneos. En cambio la muestra WVNb-1 es bastante heterogénea, presentando cristales de tamaños variables. Destacar que en ambos casos, no se aprecia la formación de agujas características de los catalizadores W-V-O.

Con un analizador EDS acoplado al microscopio SEM se obtuvieron las composiciones químicas de los cristales mostrados en las micrografías de la figura 5.26. Los resultados de EDS obtenidos para estos materiales se presentan en la tabla 5.7. En general, se observa un menor contenido de vanadio con respecto al incorporado en el gel de síntesis. Por otro lado, cabe destacar que a medida que se aumenta el contenido de vanadio en el gel de síntesis no se observan grandes diferencias en el contenido real de vanadio en la muestra. Este resultado nos muestra que, existe un contenido máximo de vanadio que puede ser incorporado en estos materiales. Por otra parte, la incorporación de niobio no modifica el contenido de vanadio, es decir, prácticamente entra la misma cantidad de vanadio en los catalizadores con niobio que en el catalizador sin niobio. Sin embargo, no se observan grandes diferencias en el contenido real, para los contenidos de niobio estudiados.

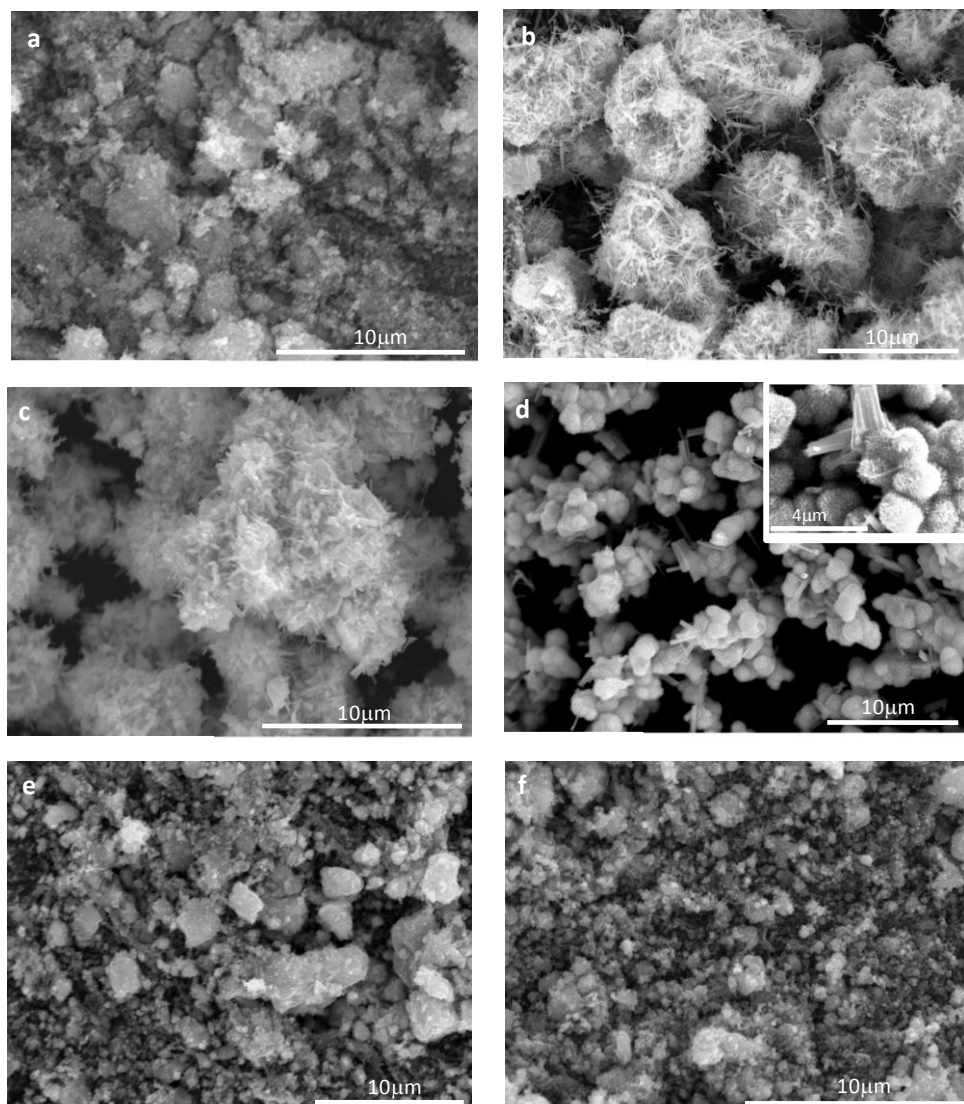


Figura 5.26: Imágenes SEM de los sólidos W-V-O sin activar, WV-0 (a), WV-2 (b), WV-4 (c), WV-5 (d), WVNb-1 (e) y WVNb-2 (f).

Con el fin de obtener mayor información acerca de la morfología de estos materiales, se realizaron estudios por microscopía electrónica de transmisión para uno de los catalizadores, concretamente para el catalizador WV-2. Las micrografías de TEM para

este catalizador se muestran en la figura 5.27. Como se había visto mediante SEM estos catalizadores están formados por agujas de distintos tamaños (Fig. 5.27 a). Pero generalmente se caracterizan (Fig. 5.27 b) por la presencia de cristales en forma de agujas con longitudes comprendidas entre 300 y 1000 nm. Estos cristales deben corresponder a la fase HTB.

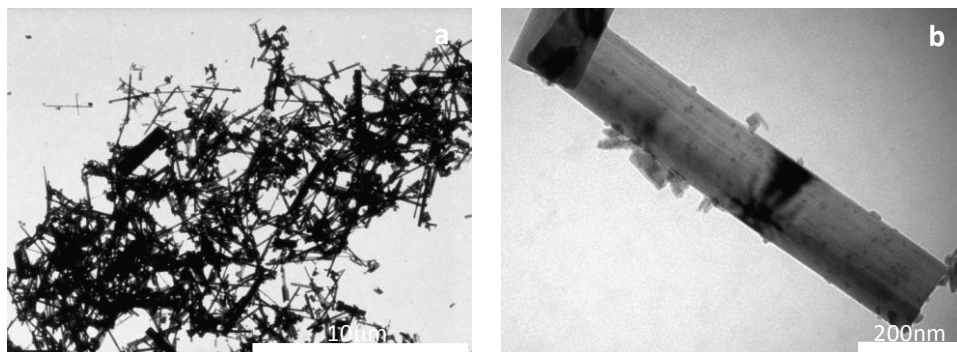


Figura 5.27: Micrografías de TEM del WV-2 sin activar a diferentes escalas: 10 μm (a) y 200 nm (b).

En la figura 5.28 se muestran los espectros IR de las muestras W-V-O sin activar (precursores) y activadas térmicamente. En el caso del catalizador sin vanadio, el espectro de IR muestra una banda ancha centrada a 813 cm^{-1} (Fig. 5.28, espectro a), la cual puede ser asignada al modo de vibración del W-O en los bronce de wolframio hexagonales [73, 74, 77, 78]. La intensidad de esta banda ancha aumenta, y se desplaza a 830 cm^{-1} , cuando se incorpora vanadio en los materiales (Fig. 5.28). Además de esta banda ancha, se observa una banda a 573 cm^{-1} para las muestras con vanadio. La banda a $813\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ es característica del modo de tensión del enlace W-O-W, mientras que la banda a 573 cm^{-1} es característica de la vibración del enlace W-O-V. Sin embargo, en ningún caso, se observan bandas características del V_2O_5 .

Además de estas bandas, se observan bandas a 3458 y 1620 cm^{-1} características de la presencia de grupos OH. La diferencia más notable entre los catalizadores sin activar y los catalizadores activados, es la desaparición de la banda a 1410 cm^{-1} , la cual es característica de la vibración del enlace N-H en iones amonio [73]. Por tanto, en la

activación térmica los cationes amonio son eliminados de los canales hexagonales. Si se amplía esta zona en los catalizadores activados térmicamente se observa una banda muy débil en el caso de la muestra calcinada sin vanadio (WV-0). Como se ha visto anteriormente, este catalizador ha sido activado a una temperatura más baja, ya que si se eliminan por completo todos los cationes amonio la estructura colapsa y cambia de fase.

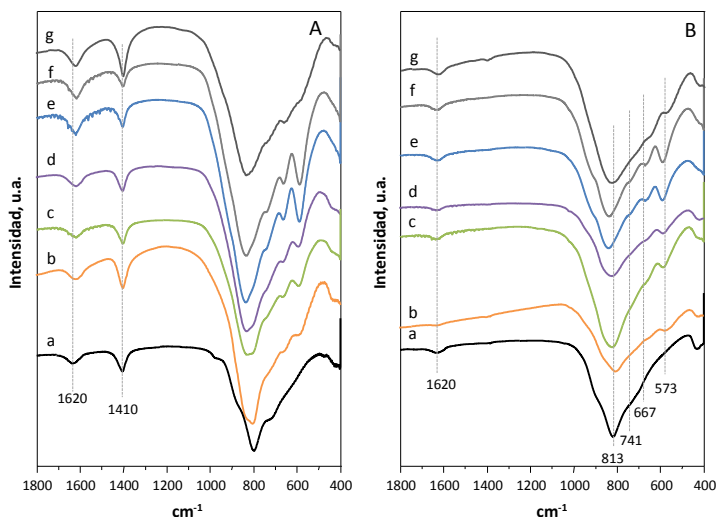


Figura 5.28: Espectros IR de los óxidos mixtos de W-V-O precursores (A) y activados con N_2 (B). Espectros: WV-0 (a), WV-2 (b), WV-3 (c), WV-4 (d), WV-5 (e), WV-6 (f) y WVNb-1 (g).

Los espectros Raman de los catalizadores se muestran en la figura 5.29. Se observan claramente tres regiones a $900-980$, $650-850$ y $200-400\text{ cm}^{-1}$, las cuales se asignan al modo de tensión del doble enlace $W=O$, al modo de tensión del enlace $O-W-O$ y al modo de flexión del enlace $O-W-O$, respectivamente, en los bronce de wolframio [79].

La muestra WV-0 presenta bandas a 796 , 692 , 648 , 325 , 264 , 185 cm^{-1} , las cuales se pueden asignar al óxido de wolframio hexagonal [75]. Además de estas bandas, se observan también bandas a 808 y 276 cm^{-1} , las cuales son características del WO_3 monoclinico [75, 80]. Según estos resultados, la muestra WV-0 presenta principalmente óxido de wolframio hexagonal, pero también se observa óxido de wolframio monoclinico como fase minoritaria.

Los catalizadores que contienen vanadio, presentan además de estas bandas una banda ancha a 970 cm^{-1} . Esta banda puede deberse a la mayor presencia de enlaces $\text{W}=\text{O}$ [79, 81], generados por un defecto estructural debido a la incorporación de vanadio, y/o enlaces $\text{V}=\text{O}$ asociados a cadenas poliméricas $\text{V}-\text{O}-\text{W}$ [82]. Además, una banda similar está descrita para el modo $\text{W}-\text{O}$, encontrado en los enlaces del óxido de wolframio hidratado ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), cuando una molécula de H_2O ocupa las posiciones axiales [79, 83], pero en nuestro caso los espectros han sido obtenidos en condiciones deshidratadas.

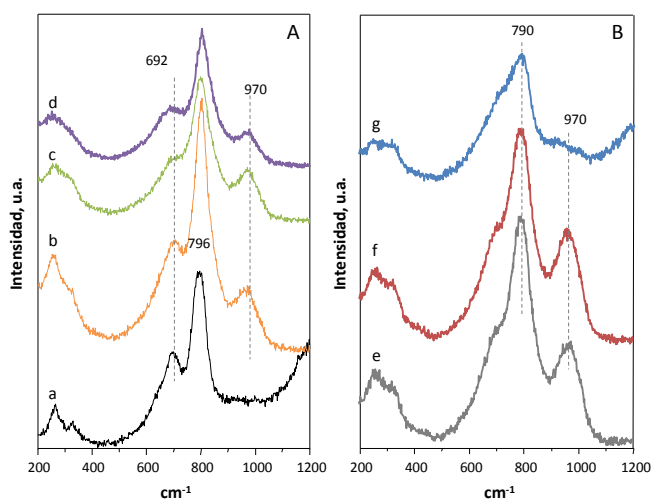


Figura 5.29: Espectros Raman en condiciones anhidras de los óxidos mixtos de $\text{W}-\text{V}-\text{O}$ (A) y $\text{W}-\text{V}-\text{Nb}$ (B) activados con N_2 . Espectros: $\text{WV}-0$ (a), $\text{WV}-2$ (b), $\text{WV}-3$ (c), $\text{WV}-4$ (d), $\text{WVNb}-1$ (e), $\text{WVNb}-2$ (f), WNb (g).

No se observan cambios significativos en los catalizadores que contienen niobio. A excepción del catalizador con niobio y sin vanadio. En este caso, se observa cómo la banda a 970 cm^{-1} desaparece, probablemente debido a que esta banda está asociada a la presencia de vanadio en la estructura HTB. Por otra parte, se observa como la banda a 790 cm^{-1} es más ancha en este caso que en los catalizadores con niobio y vanadio.

Los espectros de DR-UV-vis de los catalizadores activados con N_2 , se muestran en la figura 5.30. En todos los casos, los espectros muestran una primera banda de absorción en la región ultravioleta, a una longitud de onda menor de 400 nm . Esta absorción puede

estar asociada tanto al W^{6+} (250-400 nm, [68]) como al V^{5+} (250-450 nm, [66]) en las muestras con vanadio. Para el caso de los catalizadores con niobio, esta banda puede también estar asociada a la presencia Nb^{5+} (235-310 nm) [67].

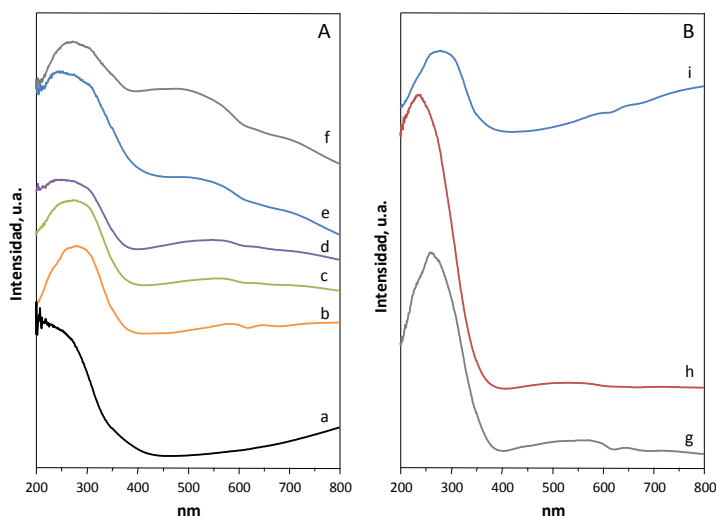


Figura 5.30: Espectros DR-UV-vis de los óxidos mixtos de W-V-O (A) y W-V-Nb (B) activados con N_2 . Espectros: WV-0 (a), WV-2 (b), WV-3 (c), WV-4 (d), WV-5 (e), WV-6 (f), WVNb-1 (g), WVNb-2 (h) y WNb (i).

Por otro lado, en los catalizadores con vanadio se observan otras bandas a 580 y 650 nm, las cuales se deben a las transiciones d-d de los iones vanadilo (VO^{2+}) [66]. Sin embargo, y dado que también se observa en el catalizador WNb (sin vanadio) estas bandas pueden también deberse al W^{5+} [65]. Por tanto, existe un cierto paralelismo con los resultados de XRD y Raman, ya que la sustitución parcial de W por V y/o Nb solamente muestra pequeñas diferencias en los espectros de DR-UV-vis.

Hasta el momento se ha estudiado la estructura, la morfología y los estados de oxidación de estos materiales. Pero un dato importante de estos materiales es conocer sus propiedades redox y ácido-base. Por ello, los materiales se han caracterizado mediante H_2 -TPR y NH_3 -TPD, para poder conocer las propiedades redox y ácidas de los materiales, respectivamente.

Los perfiles de H_2 -TPR desde temperatura ambiente hasta $800^\circ C$ se muestran en la figura 5.31. Se observa en todos los casos, un pico a temperaturas elevadas, el cual se desplaza a temperaturas menores al ir aumentando el contenido de vanadio en las muestras. El máximo desplazamiento encontrado es desde $680^\circ C$ para la muestra WV-0 a $615^\circ C$ para la muestra con mayor contenido en vanadio (WV-6). Debemos considerar que, en el caso de la muestra sin vanadio, este pico podría también deberse a la contribución de dos picos uno de menor intensidad que se reduce a temperaturas similares a las de los catalizadores con vanadio.

Además de este pico se observa un pico más pequeño en todos los catalizadores en la región de temperaturas de 450 - $520^\circ C$. El origen de este pico no está todavía muy claro, pero probablemente esté asociado a la presencia de vanadio en la estructura. Por otro lado, la muestra sin vanadio presenta también un pico a $500^\circ C$, el cual presenta una forma diferente a las de los catalizadores con vanadio, que puede deberse a la pérdida de cationes amonio, ya que la eliminación de estos no había sido completa en la calcinación de este material (tal y como se ha observado a partir de los resultados de IR).

Por otra parte, el estudio de la reducibilidad de los catalizadores con niobio (Fig. 5.31 B) sugiere que la incorporación de niobio en los materiales desplaza el pico centrado a $630^\circ C$ a temperaturas más altas. En el caso del catalizador con niobio y sin vanadio (WNb) además de desplazarse el pico a temperaturas más elevadas, el pico se hace mucho más ancho, y el consumo de hidrógeno asociado a ese pico es mucho mayor que en los otros casos.

En la tabla 5.7 se muestra el consumo de H_2 observado durante los experimentos de TPR. La cantidad de H_2 consumida varía dependiendo de la cantidad de vanadio que presenta el catalizador, de $59,9 \text{ ml g}^{-1}$ para el catalizador WV-2 a $71,7 \text{ ml g}^{-1}$ para el catalizador WV-6. Como se observa el consumo de hidrógeno para el catalizador sin vanadio y con estructura hexagonal es mayor que en los otros casos. Sin embargo, como hemos indicado anteriormente este pico puede deberse a la contribución de dos picos, uno asociado a la reducción de W^{6+} a W^{5+} y otro a la reducción de W^{5+} a W^{4+} . Sin embargo,

en el caso de los catalizadores con vanadio únicamente se observa una reducción, probablemente debido a que el vanadio estabiliza la estructura.

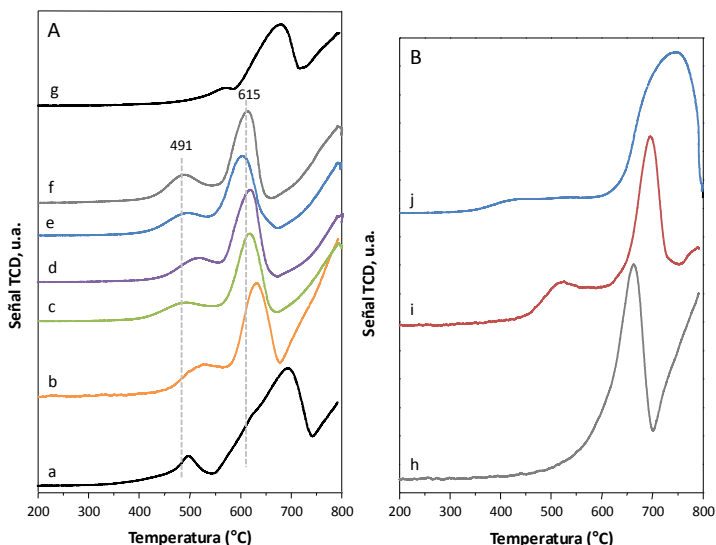


Figura 5.31: Perfiles de H_2 -TPR de los óxidos mixtos de W-V-O (A) y W-V-Nb (B) activados con N_2 . Espectros: WV-0 (a), WV-2 (b), WV-3 (c), WV-4 (d), WV-5 (e), WV-6 (f) y $m-WO_3$ (g) WVNb-1 (h), WVNb-2 (i) y WNb (j).

Resultados similares se observan en el caso de los catalizadores con niobio, aunque se observa una mayor cantidad de H_2 consumido en estos casos: $59,9 \text{ ml g}^{-1}$ para la muestra WV-2 y 200 ml g^{-1} para la muestra WNb, mientras que para las muestras WVNb-1 y WVNb-2 se observan consumos de hidrógeno de $89,0$ y $77,5 \text{ ml g}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, hasta el momento no tenemos una explicación clara de este efecto.

Con el fin de analizar posibles cambios en la densidad de centros ácidos de estos materiales, se ha realizado un estudio de desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3). En la figura 5.32 se muestran las curvas de desorción obtenidas experimentalmente para los catalizadores W-V-O (A) y W-V-Nb (B), mientras que en la tabla 5.7 se presentan los resultados de las medidas de TPD- NH_3 . De acuerdo con estos resultados, el catalizador WV-0 presenta el mayor número de centros ácidos ($135,3 \mu\text{mol}_{NH_3} \text{ g}^{-1}$, que corresponde a $4,4 \mu\text{mol}_{NH_3} \text{ m}^{-2}$), mientras que al incorporar vanadio se

observa una disminución del número de centros ácidos (WV-2 $72,3 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$). Cabe destacar que, el óxido de wolframio con estructura monoclinica presenta menor número de centros ácidos que cualquiera de las muestra estudiada ($23,7 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$, que corresponde a $2,2 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$), lo que confirma que los centros ácidos de estos materiales están relacionados mayoritariamente con la presencia de los canales hexagonales, lo que está de acuerdo con los resultados encontrados en la bibliografía [55, 84].

Por otro lado, la incorporación de niobio en la estructura del catalizador favorece en todos los casos un drástico aumento de la adsorción de NH_3 respecto del material sin niobio (WV-2), lo que sugiere un importante aumento del número de centros ácidos presentes en la superficie de los catalizadores. El catalizador WVNb-2 presenta el mayor número de centros ácidos por unidad de masa ($210,7 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$, que corresponde a $3,5 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$). Sin embargo, si calculamos el número de centros ácidos por unidad de área del catalizador, el que posee mayor acidez es el WNb ($4,3 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$) valor muy similar al obtenido para el h- WO_3 . Es decir, el aumento del número de centros ácidos en los catalizadores con niobio se debe a un aumento de la superficie específica del catalizador.

Respecto a la fortaleza ácida de los centros, analizada a partir de los resultados de TPD- NH_3 , es interesante señalar que la temperatura del máximo de desorción es inferior en los catalizadores que contienen vanadio, lo que sugiere que la fortaleza ácida de los centros ácidos disminuye al incorporar vanadio en la estructura. Además, también se observan diferencias entre los catalizadores con vanadio. Así, a medida que se aumenta el contenido de vanadio, el máximo de desorción se desplaza a temperaturas menores, lo que sugiere una disminución de la fortaleza ácida de los catalizadores. Destacar que, la muestra sin vanadio con estructura monoclinica (m- WO_3) presenta una acidez muy inferior en número y en fortaleza en comparación con los catalizadores que tienen una estructura hexagonal.

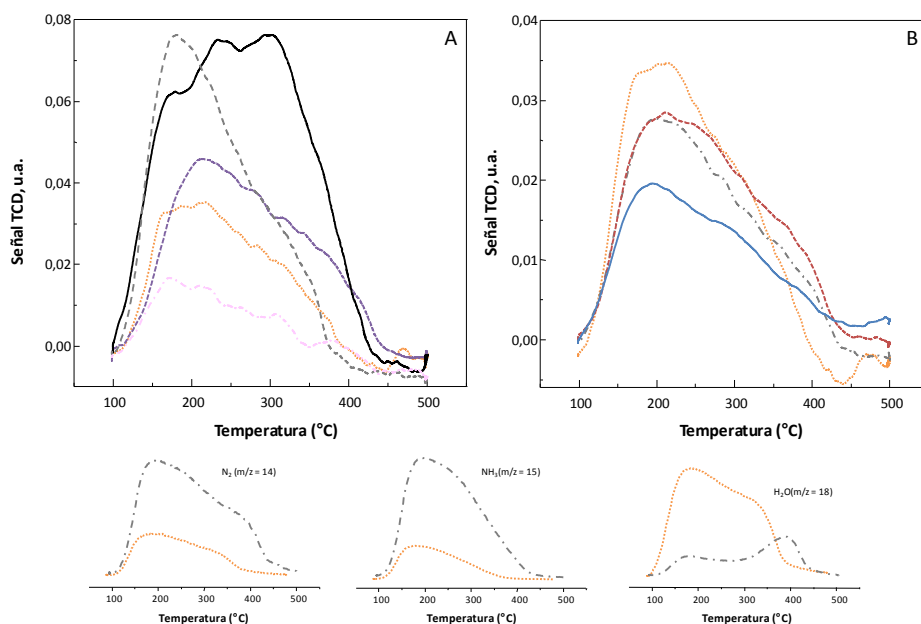


Figura 5.32: Curvas de TPD- NH_3 de los óxidos mixtos de W-V-O (A) y W-V-Nb (B) activados con N_2 . Se han incluido también algunos de los espectros de masas más característicos ($m/z = 14, 15$ y 18). Espectros: WV-0 (—), WV-2 (•••), WV-4 (---), WV-6 (----), m- WO_3 (-·-·-), WVNb-1 (-·-·-), WVNb-2 (-·-·-) y WNb (—).

Si se analizan las curvas de TPD- NH_3 para los catalizadores que contiene niobio, se observa que la desorción del catalizador WV-2 es mayor que la de los catalizadores con niobio. Sin embargo, viendo los resultados de adsorción de amoníaco, estos son mayores para los catalizadores con niobio. Sin embargo, si tenemos en cuenta los espectros de masas, se observa una desorción de moléculas de H_2O en el catalizador WV-2 mucho mayor que para el resto de catalizadores, lo que explicaría las curvas de desorción mayores que en los materiales con niobio. Cabe señalar que, el tipo de centros ácidos se ve modificado al adicionar niobio, ya que se observa desorción de amoníaco a temperaturas mayores. Esto indica que los centros ácidos presentes en el catalizador con niobio tiene una fortaleza ácida superior a la observada para los centros ácidos del catalizador WV-2.

Por último, y con el fin de analizar la superficie de los catalizadores, se ha estudiado algunos de los catalizadores más representativos mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la tabla 5.8 y en la figura 5.33 se muestran los resultados de XPS más significativos para los catalizadores W-V-O. En el catalizador sin vanadio (WV-0) se observa tanto W^{5+} (BE = 34,6 eV) como W^{6+} (BE = 35,6 y 36,0 eV). El W^{6+} presenta en esta muestra dos entornos de coordinación diferentes. Del mismo modo, también se encuentran diferentes entornos de coordinación del W^{6+} para algunos de los catalizadores de WV como es el caso del WV-2 y WV-4. Sin embargo, a medida que se introduce vanadio en el gel de síntesis, la concentración de W^{5+} disminuye, siendo la fracción $W^{5+}/(W^{6+} + W^{5+})$ de 6,7 % (para el catalizador WV-2) y 0% (para los catalizadores con mayor contenido en vanadio). Paralelamente, a medida que disminuye la concentración de W^{5+} aumenta la cantidad de especies de vanadio reducidos (V^{4+}). Esto claramente indica que cuando el vanadio se incorpora en la red del WO_x los iones V^{5+} son preferencialmente reducidos frente a los iones W^{6+} , siendo los iones V^{4+} los que estabilizan la estructura. Resultados similares han sido propuestos para el $Mo_xW_{1-x}O_3 \cdot 0,33H_2O$ [81], donde observaron que los iones Mo^{5+} en lugar de los W^{5+} estabilizaban la estructura.

Tabla 5.8: Resultados XPS de los catalizadores W-V-O

Muestra	Composición superficial ^a							
	O	W^{5+}	W^{6+}	V^{5+}	V^{4+}	$W^{5+}/(W^{6+} + W^{5+})$	$V^{4+}/(V^{4+} + V^{5+})$	$V/(V + W)$
WV-0	68,8	4,8	26,4	0	0	15,4	-	0
WV-2	69,0	1,9	26,5	1,6	1,1	6,7	40,7	0,09
WV-3	68,2	0	29,6	1,2	1,0	0	45,5	0,07
WV-4	73,4	0	24,6	0	2,0	0	100,0	0,08

^a Considerando: W^{5+} (BE $W_{4f7/2}$ = 34,6 ± 0,2 eV); W^{6+} (BE $W_{4f7/2}$ = 35,6 ± 0,2 eV); V^{4+} (BE $V_{2p3/2}$ = 516,3 ± 0,3 eV) y V^{5+} (BE $V_{2p3/2}$ = 517,1 ± 0,2 eV).

Por otra parte, la composición superficial de los catalizadores W-V-O es bastante diferente a la del bulk (Tabla 5.7). Se observa una menor relación $V/(V + W)$ en la superficie que en la partícula. Además, la composición en la superficie parece ser

independiente de la cantidad de vanadio incorporado. En este sentido, parece que el vanadio se localice principalmente en las posiciones de red del bulk de los catalizadores.

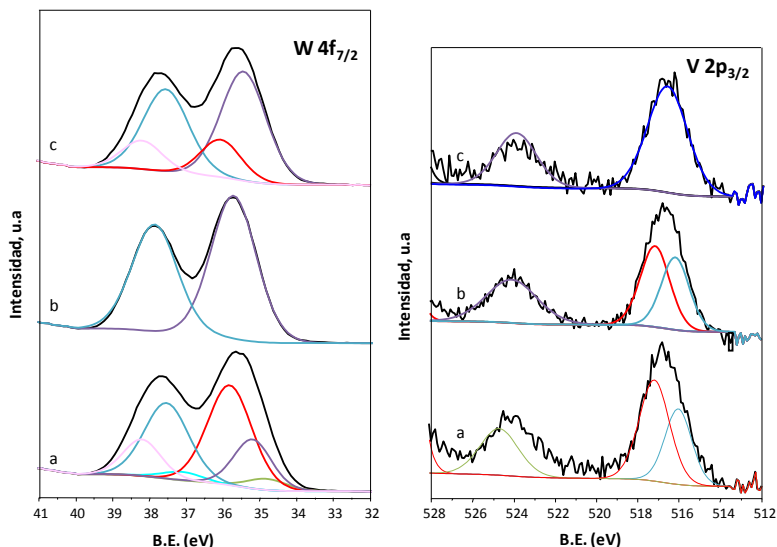


Figura 5.33: Espectros XPS de la señal W_{4f} y V_{2p} para los catalizadores WV-2(a), WV-3 (b) y WV-4 (c).

5.4.2.2 Oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno

En la tabla 5.9 se presentan, comparativamente, los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de H_2S a diferentes temperaturas sobre los catalizadores W-V-O y W-V-Nb. El principal producto de reacción obtenido en todos los casos, es el producto de oxidación parcial, es decir, el azufre elemental. Únicamente se observa la formación de dióxido de azufre a temperaturas iguales ó superiores a 200°C. Es importante resaltar, que los catalizadores sin vanadio (WV-0 y WNb) presentan una selectividad a azufre del 100% en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Pero probablemente, esta diferencia en la selectividad puede deberse a la baja actividad de estos materiales.

En cuanto a la actividad catalítica, en todos los casos se observa un aumento de la conversión al aumentar la temperatura de reacción. Se observa claramente que la conversión depende fuertemente de la presencia/ausencia de vanadio en el catalizador,

siendo la actividad de los catalizadores sin vanadio mucho menor. Sin embargo, no se observan cambios importantes de ésta en función del contenido de vanadio, probablemente debido a que no existen cambios importantes en la concentración de vanadio en la superficie del catalizador

Tabla 5.9: Resultados catalíticos de oxidación de H_2S sobre catalizadores W-V-O

Muestra	Conversión selectividad, %	Temperatura reacción, °C						STY ^a $g_s h^{-1} kg_{cat}^{-1}$
		140	160	180	200	220	240	
WV-0	Conversión H_2S	16,5	24,5	33,4	41,6	68,9	79,5	407,9
	Selectividad S	100	100	100	100	100	100	
WV-2	Conversión H_2S	28,2	33,9	73,2	89,6	n.e.	n.e.	851,5
	Selectividad S	100	100	100	96,9	n.e.	n.e.	
WV-3	Conversión H_2S	23,1	24,2	53,9	80,4	88,6	92,5	772,4
	Selectividad S	100	100	100	97,9	96,3	91,8	
WV-4	Conversión H_2S	24,5	35,2	82,0	96,7	n.e.	n.e.	936,3
	Selectividad S	100	100	100	98,6	n.e.	n.e.	
WV-5	Conversión H_2S	17,8	24,2	61,2	86,8	91,7	94,6	834,7
	Selectividad S	100	100	100	98,9	93,2	92,0	
WV-6	Conversión H_2S	32,0	36,5	79,0	97,0	n.e.	n.e.	914,8
	Selectividad S	100	100	100	98,8	n.e.	n.e.	
m-WO ₃	Conversión H_2S	12,3	14,2	17,6	24,1	43,6	50,6	236,5
	Selectividad S	100	100	100	100	100	100	
WVNb-1	Conversión H_2S	31,3	52,7	85,8	96,8	n.e.	n.e.	920,7
	Selectividad S	100	100	100	96,9	n.e.	n.e.	
WVNb-2	Conversión H_2S	26,8	28,0	71,4	90,0	n.e.	n.e.	795,1
	Selectividad S	100	100	100	94,4	n.e.	n.e.	
WNb	Conversión H_2S	2,7	5,8	16,3	25,4	n.e.	n.e.	249,3
	Selectividad S	100	100	100	100	n.e.	n.e.	

^a Velocidad de formación de azufre (STY) en $g_s h^{-1} kg_{cat}^{-1}$, calculado a 200°C

n.e. no estudiado

Sin embargo, sí se observan diferencias dependiendo del contenido de niobio de la muestra. Así, el catalizador WVNb-1 presenta una actividad mayor que el material sin niobio (WV-2), mientras que el catalizador WVNb-2 muestra una tendencia similar al catalizador sin niobio. Estos materiales presentan un área superficial mayor que los

materiales sin niobio, pero este factor no parece afectar a la conversión, ya que el catalizador con mayor área superficial es el WVNb-2, el cual presenta una actividad muy similar al WV-2. Sin embargo, los cambios de actividad catalítica si parecen poder explicarse en términos de reducibilidad, ya que si comparamos los perfiles de H_2 -TPR, se observa como el catalizador más activo es el que presenta una única banda de reducibilidad.

Por otro lado, como se observó en los resultados de DRX, el aumento del contenido en niobio aumenta la formación de sólido amorfo. En este sentido, el sólido amorfo puede bloquear ciertos centros activos del catalizador, y por ello se observa una disminución de la conversión al adicionar altos contenidos de niobio en el gel de síntesis.

Otro dato importante que se observa en la tabla, es la velocidad de formación de azufre (STY), la cual es aproximadamente el doble en los catalizadores con vanadio ($936 \text{ g}_s \text{ h}^{-1} \text{ Kg}_{\text{cat}}^{-1}$ para el catalizador WV-4).

En la figura 5.34 se muestran comparativamente la conversión de H_2S en función de la temperatura para los catalizadores más representativos de todos los estudiados. Como se observa, el catalizador más activos de todos los estudiados es el catalizador WVNb-1. Por otra parte, los catalizadores sin vanadio presentan actividad muy baja.

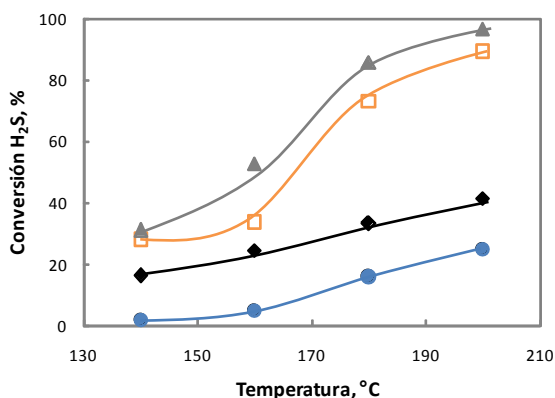


Figura 5.34: Variación de la conversión de H_2S en función de la temperatura de reacción para los catalizadores W-V-O y W-V-Nb. Símbolos: WV-0 (◆), WV-2 (□), WVNb-1 (▲), WNb (●).

En la figura 5.35 se muestra la variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 180°C para algunos de los bronce de W-V-O. Se observa una baja actividad catalítica para el bronce sin vanadio. Aunque, la incorporación de vanadio mejora notablemente las propiedades catalíticas del catalizador. Además, también se observa una mejorara en la estabilidad del catalizador, no observándose desactivación de los catalizadores en el tiempo de reacción estudiado. En este sentido, estos catalizadores además de ser activos y muy selectivos (la selectividad a azufre es del 100%) a 180°C son estables en las condiciones de reacción.

Cabe resaltar que, la actividad de estos catalizadores a 180°C es superior que en los experimentos realizados a distintas temperaturas. Es posible que los catalizadores se desactiven en las condiciones empleadas en los experimentos anteriores, probablemente debido a la formación de depósitos de azufre sobre los centros activos de los catalizadores debido a trabajar a temperaturas bajas (140°C).

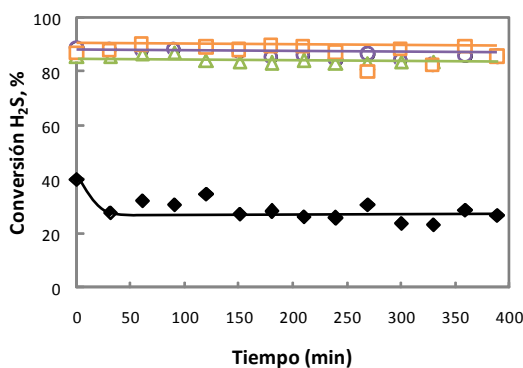


Figura 5.35: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 180°C para los óxidos mixtos de W-V-O con estructura HTB. Símbolos: WV-0 (◆), WV-2 (□), WV-3 (△) y WV-4 (○).

Por otra parte, no se observan cambios importantes en la conversión de H_2S a una temperatura dada en función del contenido de vanadio, aunque si se observan cambios en la selectividad a SO_2 . En la figura 5.36 A se muestra la variación de la conversión y la selectividad en función del contenido de vanadio a 200°C . La máxima formación de SO_2 se observa para el catalizador WV-2, es decir, la incorporación de

vanadio inicialmente favorece la formación de productos no deseados. Pero, a medida que se incorpora más vanadio, la formación de dióxido de azufre disminuye ligeramente. La disminución en la formación de SO_2 puede explicarse en función de la relación $\text{V}^{4+}/(\text{V}^{4+} + \text{V}^{5+})$ en la superficie del catalizador. Se observa como a medida que aumenta el contenido de V^{4+} en la superficie del material disminuye la formación de productos no deseados.

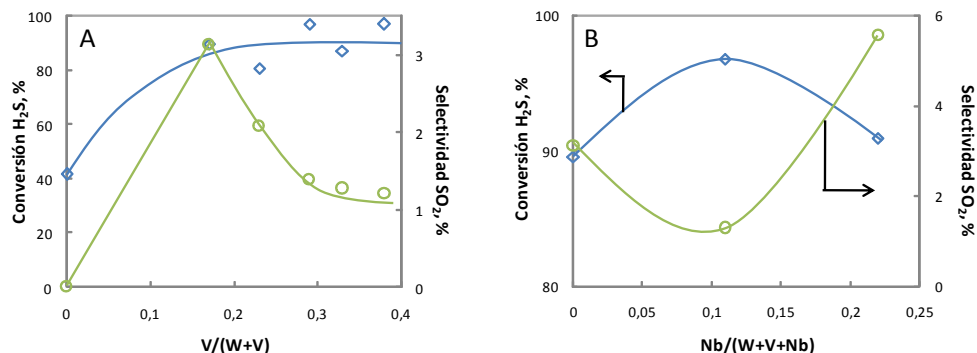


Figura 5.36: Variación de la conversión y de la selectividad a azufre en función de la relación $\text{V}/(\text{W}+\text{V})$ (A) y la relación $\text{Nb}/(\text{W} + \text{V} + \text{Nb})$ (B) a 200°C para los catalizadores W-V-O y W-V-Nb con estructura HTB. Símbolos: Conversión de H_2S (◆) y selectividad a azufre (○).

En la figura 5.36 B se muestra la conversión de H_2S y la selectividad de SO_2 en función del contenido de niobio a 200°C . Como hemos mencionado anteriormente, el catalizador WVNb-1 es el que presenta una mayor conversión de H_2S y menor formación de SO_2 a 200°C . Cabe destacar que en todos los casos a temperaturas inferiores a 200°C los únicos productos formados son azufre y agua.

La actividad específica para la oxidación de sulfuro de hidrógeno aumenta inicialmente al incorporar vanadio en el catalizador, mostrando un máximo para el catalizador WV-2, aunque este catalizador es el que presenta menor selectividad a azufre elemental a 200°C (97%) (Fig. 5.37).

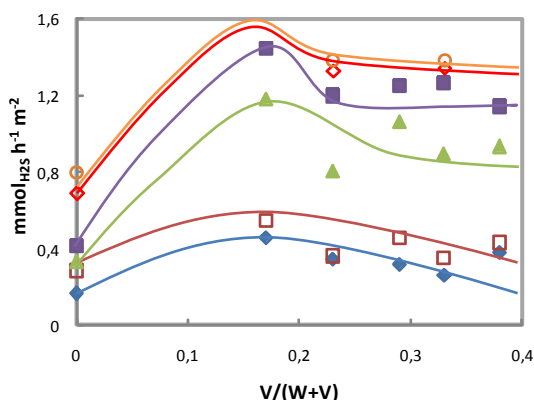


Figura 5.37: Variación de la actividad catalítica específica ($\text{mmol}_{\text{H}_2\text{S}}\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$) en función de la relación $V/(W+V)$ a diferentes temperaturas de reacción para los catalizadores W-V-O. Símbolos: 140°C (◆), 160°C (□), 180°C (▲), 200°C (■), 220°C (◇), 240°C (○).

Sin embargo, si se trabaja a temperaturas inferiores la selectividad a azufre elemental es del 100%. Un contenido mayor de vanadio en el catalizador tiene un efecto negativo en la actividad catalítica. Así a medida que aumenta la temperatura de reacción la actividad específica aumenta presentando en todos los casos un comportamiento similar.

5.4.2.3 Discusión

De acuerdo con los resultados de DRX, es posible obtener materiales con estructura hexagonal al adicionar vanadio o niobio en el gel de síntesis. Estos materiales parecen ser más estables que el propio bronce de wolframio ya que es posible eliminar los cationes amonio sin destruir la estructura. Como se ha citado anteriormente, es imposible obtener el óxido de wolframio con estructura hexagonal sin cationes, ya que estos son estables cuando la cantidad de cationes alojados en el interior de los canales oscila entre 0,19 y 0,33 [57]. Además, cuando el material es tratado a altas temperaturas para poder eliminar todos los cationes amonio, este sufre un cambio de fase y se transforma en óxido de wolframio pero con estructura ortorrómbica. Por tanto, de este estudio se puede decir que el vanadio estabiliza la fase hexagonal. La mayor estabilidad de estos materiales

probablemente sea por la mayor presencia de iones V^{4+} en lugar de W^{5+} como se observa por XPS.

Sin embargo, cantidades crecientes de vanadio no modifican sustancialmente la estructura de estos materiales. En cambio, cantidades crecientes de niobio disminuye la cristalinidad de los materiales. La modificación más significativa respecto a la adición de cantidades crecientes de vanadio o niobio es principalmente cambios en la acidez de estos materiales. A medida que aumenta el contenido de vanadio o se adiciona niobio a un catalizador con vanadio aumenta la acidez del material, pero en todos los casos, la acidez es menor que la del catalizador sin vanadio WV-0. Otra modificación importante se observa por XPS, en donde se puede observar una disminución de iones W^{5+} y un aumento de iones V^{4+} en la superficie a medida que aumenta el contenido de vanadio en el gel de síntesis.

Con lo que respecta a la actividad catalítica de estos materiales, son activos y selectivos en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno. La adición de vanadio mejora notablemente la actividad catalítica de estos materiales. Esto probablemente es debido a que, el potencial de reducción del par V^{5+}/V^{4+} es de 0,998 V, mientras que el potencial de reducción del par W^{6+}/W^{5+} es de -0,029 V. Por tanto, el centro activo en estos materiales parece ser el vanadio. Pero el wolframio favorece la formación de materiales con mayores áreas y con una acidez ligeramente graduable, dependiendo de la cantidad de vanadio incorporada. De entre todos los catalizadores estudiados, los catalizadores WV-2 y WVNb-1 parecen ser los más activos, pero no se observan grandes diferencias con respecto a los otros materiales.

Un factor importante de estos materiales es la gran estabilidad durante todo el periodo estudiado. Como hemos visto en los capítulos anteriores, los catalizadores de vanadio soportados son activos y selectivos para la oxidación parcial de H_2S , pero sufren un periodo de desactivación durante el principio de la reacción. En el apartado anterior ya hemos visto que los catalizadores con wolframio eran estables durante el periodo estudiado. Pero estos catalizadores eran materiales complejos con un gran número de metales, ya que además de contener W y V contienen Mo y Nb.

Finalmente, podemos concluir que los materiales W-V-O con fase hexagonal son activos, selectivos y estables en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.

5.5 BRONCES DE WOLFRAMIO PARA LA DESHIDRATACIÓN OXIDATIVA DEL GLICEROL EN ÁCIDO ACRÍLICO

5.5.1 Introducción

Como se ha descrito anteriormente, los óxidos metálicos mixtos de wolframio desarrollados en este trabajo, son materiales multifuncionales, con propiedades ácido-redox, que dependiendo de la composición y del elemento incorporado tiene propiedades catalíticas interesantes. En este sentido, estos materiales presentan, a priori, unas propiedades interesantes para ser considerados como catalizadores potenciales en reacciones donde sean necesarios centros ácidos y centros redox. Por ello se buscó una reacción de interés industrial, como es la transformación selectiva de glicerol a ácido acrílico en la cual se necesitan catalizadores que presenten ambos centros. En esta reacción es posible estudiar la eficiencia de estos materiales.

El glicerol puede considerarse como una materia prima renovable. En los últimos años, se ha estudiado intensamente el empleo de glicerol como materia prima en la obtención de productos de interés industrial tales como acroleína, propanodiol y epiclorhidrina mediante procesos catalíticos como la oxidación, la hidrogenólisis y la esterificación, respectivamente. De entre las diferentes reacciones posibles se encontraría la transformación selectiva de glicerol a acroleína/ácido acrílico.

Por tanto, este estudio parte por la necesidad de encontrar nuevas vías de valorización del glicerol. Hoy en día, se están realizando muchos esfuerzos para convertir el glicerol en acroleína, para ello es necesario catalizadores con propiedades ácidas que permitan deshidratar el glicerol. Los catalizadores que presentan mejores rendimientos actualmente son WO_3/ZrO_2 [85, 86], heteropolíácidos (con estructura Keggin) soportados [87-89], V/P/O [90, 91] fosfatos de tierras raras [92], y H-ZSM5 [93, 94]. Muchos menos

estudios existen sobre la transformación directa del glicerol en ácido acrílico. Sólo existen dos trabajos de Ueda y col. [71, 90] y algunas patentes de Arkema [85, 95, 96], en los cuales se estudia la transformación directa del glicerol a ácido acrílico. Para ello es necesario un sistema bifuncional, capaz de catalizar los dos pasos de la transformación del glicerol en ácido acrílico (Fig. 5.38). La mayor dificultad en la preparación de estos catalizadores es que, no sólo deben ser capaces de catalizar las dos etapas, sino que además el centro activo de una etapa no debe producir reacciones no deseadas en la otra etapa.

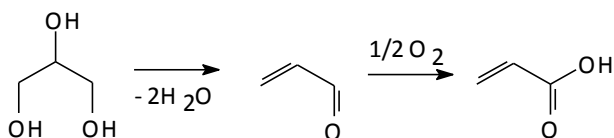


Figura 5.38: Transformación del glicerol en ácido acrílico

La necesidad de un sistema bifuncional es evidente, ya que la reacción incluye un primer paso, en el cual el glicerol se deshidrata dando acroleína (para ello es necesario un catalizador con acidez de tipo Brönsted) y un segundo paso, en el cual la acroleína se oxida a ácido acrílico (para ello es necesario un catalizador con centros redox).

Sin embargo, hay otras soluciones alternativas para la transformación de glicerol en el ácido acrílico, tales como dos catalizadores en dos capas diferentes, uno ácido y un oxidante, como se propone en las patente de Arkema [95]

En un trabajo reciente, Ueda y col. [71] propusieron como catalizadores bifuncionales los óxidos mixtos, tales como Mo-V-O (con una relación atómica Mo/V de 3/1, dando rendimiento a ácido acrílico del 26,3 %), Mo-V-Nb-Te-O (la conocida fase M1, de rendimiento del 28,4%), y W-V-O (con relación atómica W/V de 3/1, el rendimiento es del 23,7%). Estos sistemas fueron escogidos dado que los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-O son activos y selectivos en la oxidación parcial de propano o de acroleína en ácido acrílico [12, 51]. Por otra parte, WO_3 , V_2O_5 y MoO_3 son óxidos que muestra una cierta fortaleza ácida media o fuerte, principalmente del tipo Brönsted y Lewis [97, 98].

Vistos los trabajos publicados en este campo, se aplicaron los bronce de wolframio desarrollados inicialmente para la oxidación parcial de H_2S , a una reacción de interés industrial como es la transformación del glicerol a ácido acrílico en un solo paso. Además, en esta reacción es posible estudiar más detalladamente, y en condiciones de reacción, las propiedades ácidas y las propiedades redox de estos materiales.

5.5.2 Resultados y discusiones

5.5.2.1 Deshidratación del glicerol en acroleína con WO_3 -hexagonal

En primer lugar se han realizado los experimentos catalíticos para estudiar el comportamiento ácido del WV-0 (WO_3 -hexagonal) en la deshidratación del glicerol en acroleína. Las condiciones de reacción utilizadas son: masa de catalizador 0,5 g y una corriente de alimentación de glicerol/ O_2 /He/ H_2O con una composición de 2/4/40/54. En la figura 5.39 se muestra el efecto de la temperatura en la conversión y en la selectividad de los productos.

Como se observa en la figura 5.39, a 310°C se obtiene una conversión total de glicerol, siendo los productos principales acroleína, óxidos de carbono (la selectividad de estos aumenta a medida que aumenta la temperatura de la reacción), acetaldehído y como producto minoritario ácido acrílico. Cabe resaltar de este catalizador, la formación de pocos productos en comparación con otros catalizadores con propiedades ácidas [85-87, 89-91, 93, 94]. Así, por ejemplo, con el óxido de zirconio sulfatado, y en las mismas condiciones de trabajo, se forma un gran número de productos de reacción, aunque en pequeña cantidad: hidroxiacetona, acetona, alcohol alílico, ácido acético, propionaldehído, ácido propanoico, 1,2- y 1,3-propanodiol [99]. Estos productos, sin embargo, no se forman al emplear WV-0.

Antes de pasar a discutir la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, pasaremos a clarificar algunos términos que se van a emplear. Así, de la comparación entre la conversión y la suma de átomos de carbono de cada producto, se evalúa la cantidad de productos que no han sido separados por la columna cromatográfica, y que suelen ser productos de peso molecular elevado (y que serán identificados en la figura con

el término “pesados”). Estos productos, se obtienen por reacciones de condensación u oligomerización del glicerol y de los productos C_3 o C_2 , los cuales podrían obtenerse en determinadas condiciones como productos mayoritarios. También hay otros productos que no hemos podido identificar (identificados en la figura con el término “otros”), a los cuales se les ha asignado un factor de respuesta del FID igual a los productos conocidos y separados en la columna cromatográfica a un tiempo de retención cercano al suyo.

La selectividad a acroleína muestra un máximo a 330°C , mientras que la selectividad a compuestos pesados disminuye a medida que aumenta la temperatura, aumentando la selectividad de CO_x y acetaldehído. A temperaturas bajas, la cinética de la reacción de acetilación esta favorecida, debido a la presencia de mayor cantidad de glicerol que no ha sido convertido. Pero, a medida que aumenta la temperatura de reacción, la formación del acetal es más difícil, lo que permite poder encontrar selectividades a acroleína mayores y menor formación de compuestos pesados, ya que disminuye la concentración de glicerol. A temperaturas superiores a 330°C , la selectividad a acroleína disminuye y aumenta la selectividad de CO_x y acetaldehído.

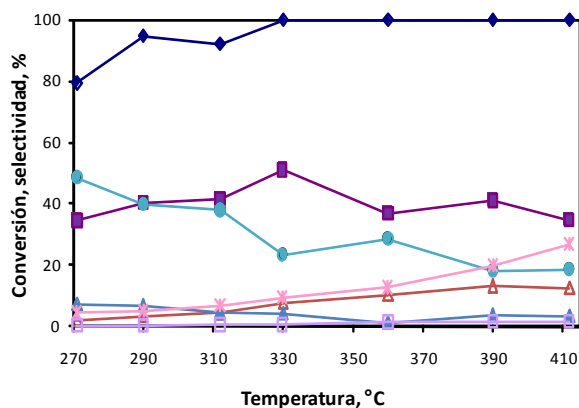


Figura 5.39: Conversión de glicerol (♦), y selectividad a acroleína (■), ácido acrílico (□), acetaldehído (△), $\text{CO}_2 + \text{CO}$ (*), otros (▲) y pesados (●), en función de la temperatura sobre el catalizador WV-0. Condiciones de reacción: masa del catalizador: 0,5 g, composición de la alimentación 2% glicerol, 4% oxígeno, 40% helio, 54% agua, tiempo de contacto $0,0081 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min mL}^{-1}$.

Según estos resultados, parece que un menor contacto entre el glicerol y la acroleína favorece la selectividad a este producto. Por ello, posteriormente se realizaron ensayos con un tiempo de contacto menor ($0,0033 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min ml}^{-1}$ en lugar de $0,0081 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min ml}^{-1}$). Un menor tiempo de contacto provocará una disminución en la conversión de glicerol (se obtiene un 80% de conversión a 290°C , en lugar de un 95%). En la figura 5.40 se compara la selectividad a acroleína y a compuestos pesados obtenidos en las dos condiciones de reacción. Se observa que, a temperaturas de reacción bajas y tiempos de contacto cortos, se obtiene una mejor selectividad a acroleína y una selectividad a compuestos pesados ligeramente inferior que a tiempos de contacto altos.

A altas temperaturas, la selectividad a acroleína es ligeramente superior cuando se emplean largos tiempos de contacto, en estas mismas condiciones la selectividad a compuestos pesados es menor del 30%, ya que en estas condiciones ambos factores (la combustión y la baja concentración de glicerol disponible) contribuyen a la disminución de formación de estos compuestos. Por tanto, es probable que la formación de estos compuestos pesados sea debida a reacciones consecutivas de dimerización de la acroleína, o por condensaciones paralelas de dos moléculas de glicerol. Cabe destacar que, en ambas condiciones de operación no se observan variaciones significativas en la selectividad a CO_x .

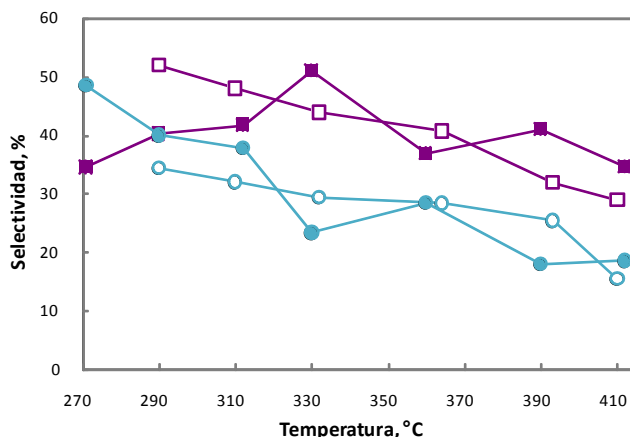


Figura 5.40: Selectividad a acroleína (■□) y compuestos pesados (●○) en función de la temperatura a un tiempo de contacto de $0,0033 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min ml}^{-1}$ (□, ○) y $0,0081 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min ml}^{-1}$ (■, ●).

5.5.2.2 Deshidratación oxidativa del glicerol en ácido acrílico sobre óxidos mixtos de W-V-O

Visto que el óxido de wolframio hexagonal (WV-0) es un catalizador ácido y actúa como tal en la deshidratación del glicerol en acroleína, se han estudiado los catalizadores con vanadio (serie W-V-O). En la figura 5.41 se muestran los resultados obtenidos con el catalizador WV-2, empleando las mismas condiciones que en los experimentos con el catalizador WV-0. De la comparación entre los resultados catalíticos obtenidos con ambos catalizadores se puede concluir que:

- i) La incorporación de vanadio no modifica la actividad del catalizador, es decir, la conversión de glicerol es similar en ambos casos.
- ii) Se observa formación de ácido acrílico, con una selectividad máxima, a 321°C, de 17% (para una conversión de glicerol del 98%). Sin embargo, el aumento de la temperatura produce una disminución en la selectividad de este compuesto.
- iii) La selectividad a acroleína es del 30% a 290°C, y del mismo modo que el ácido acrílico, esta selectividad disminuye al aumentar la temperatura. La suma de la selectividad a acroleína y a ácido acrílico es menor que la selectividad a acroleína sobre el catalizador WV-0, en todo el rango de temperaturas estudiadas. Estos resultados sugieren que la acroleína es transformada en ácido acrílico y en CO_x.
- iv) Se observa altos rendimientos a CO y CO₂, que llegan a ser productos mayoritarios en el rango de temperaturas estudiadas. Cabe resaltar, además, la formación de pequeñas cantidades de ácido acético (un subproducto no formado con el catalizador WV-0), mientras que la selectividad a acetaldehído es menor que en el caso del WV-0.
- v) Respecto a los compuestos no identificados, la situación es inversa a la observada con el catalizador WV-0. Es decir, la mayor contribución a la pérdida del balance del carbono deriva de dos compuestos no identificados en la columna del GC, en este caso la formación de compuestos pesados es mínima. Como se observa en la figura, la selectividad a los compuestos no identificados es relativamente alta (38%) a bajas temperaturas, pero al aumentar la temperatura disminuye rápidamente.

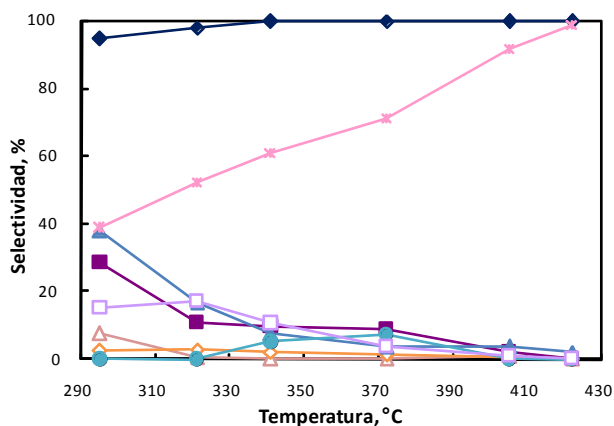


Figura 5.41: Conversión de glicerol (♦), y selectividad a acroleína (■), ácido acrílico (□), acetaldehído (△), CO₂ + CO (*), otros (▲), ácido acético (◇) y pesados (●), en función de la temperatura sobre el catalizador WV-2. Condiciones de reacción: masa del catalizador: 0,5 g (en pellets). Composición de la alimentación 2% glicerol, 4% oxígeno, 40% helio, 54% agua, tiempo de contacto 0,0081 g_{cat} min mf⁻¹.

En la figura 5.42 se muestran los resultados de los experimentos realizados a 318°C, variando el tiempo de contacto sobre el catalizador WV-2 en polvo. Estos experimentos, se han realizado manteniendo constante el flujo de gases y variando la cantidad de catalizador, con el fin de determinar el esquema de reacción. Los resultados obtenidos sugieren que la acroleína y el acetaldehído son productos primarios de la reacción. La acroleína y el acetaldehído, sin embargo, sufren transformaciones consecutivas para dar lugar a la formación de los productos secundarios de reacción (ácido acrílico y el ácido acético).

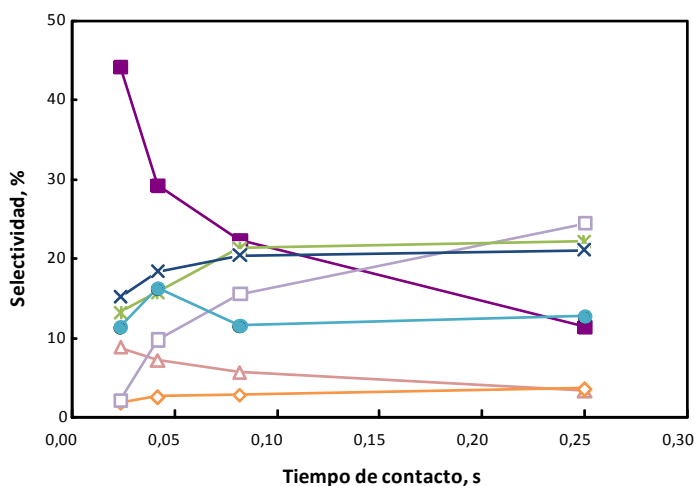


Figura 5.42: Selectividad a acroleína (■), ácido acrílico (□), acetaldehído (△), CO₂ (*), CO (X), ácido acético (◇) y pesados (●), en función del tiempo de contacto sobre el catalizador WV-2. Condiciones de reacción: temperatura de reacción 318°C, flujo total de 61 ml min⁻¹, composición de la alimentación 2% glicerol, 4% oxígeno, 40% helio, 54% agua. Nota: la conversión del glicerol es siempre del 100%, excepto en el punto a 0,022 s, donde la conversión es del 99%.

Por tanto, para este catalizador, la mayor selectividad a ácido acrílico encontrada es del 25%, encontrándose una selectividad a acroleína en este caso del 12%. La selectividad a CO y CO₂ aparentemente es más baja para valores de tiempo de contacto bajos, lo que sugiere que, en estas condiciones de reacción, no son muy importantes las reacciones de combustión del glicerol. Por tanto, los óxidos de carbono se forman casi exclusivamente a partir de reacciones consecutivas de los productos de reacción. Con respecto a la formación de los productos pesados, estos son, aparentemente, productos primarios de reacción. Y su formación se debe a reacciones de transformación del glicerol.

En definitiva, los resultados indican claramente que el catalizador bifuncional (WV-2) presenta ambos tipos de centros activos: i) centros ácidos capaces de deshidratar el glicerol a acroleína y, ii) centros redox capaces de oxidar la acroleína a ácido acrílico. Por tanto, parecía interesante continuar con el estudio de las propiedades catalíticas de los catalizadores con diferentes relaciones V/(W + V). En la tabla 5.10 se muestra, de forma comparativa, el comportamiento catalítico de las muestras con distintos contenidos en

vanadio. En particular, es de destacar la selectividad máxima a acroleína y a ácido acrílico, así como la selectividad a CO_x y compuestos pesados. En todos los casos, se ha observado una conversión total de glicerol (las temperaturas de reacción fueron en cada caso ligeramente diferentes, pero en todos los casos menor de 330°C).

Con el catalizador WV-3 se ha observado la mayor selectividad a ácido acrílico (26%) un valor muy cercano al valor reportado por Ueda y col. [71]. La selectividad a CO_x aumenta cuando aumenta el contenido de vanadio en el catalizador, mientras que la selectividad a acroleína y compuestos pesados llega a ser muy pequeña. Por tanto, podemos concluir que, la mejor selectividad a acroleína + ácido acrílico se obtiene para los catalizadores WV-2 y WV-3.

Tabla 5.10: Resultados catalíticos para los catalizadores W-V-O

Muestra	Sel _{máx} acroleína, %	Sel _{máx} ácido acrílico, %	Sel _{máx} acroleína + ácido acrílico, %	Sel CO_x , % ($T < 310^\circ\text{C}$)	Sel pesados, % ($T < 310^\circ\text{C}$)
WV-0	52	2	54	7	40
WV-2	29	18	47	39	<5
WV-3	11	26	37	47	7
WV-4	8	18	26	nd	nd
WV-5	4	22	26	63	<5

n.d = no disponible

En la figura 5.43 se muestra el comportamiento catalítico de la muestra WV-3 en función del tiempo de reacción, en condiciones de mayor selectividad a ácido acrílico. No se observa desactivación del catalizador. Por otro lado, se observa una disminución en la formación a ácido acrílico y un incremento en la selectividad de CO_x , mientras que la selectividad a acroleína no se ve afectada. Este efecto sugiere que bajo condiciones aeróbicas, los sitios ácidos son los responsables de la conversión de glicerol (ya que no sufren efectos de desactivación). Por el contrario, los sitios redox, responsables de la oxidación de acroleína a ácido acrílico, son selectivamente modificados, lo cual sugiere cambios en la reactividad intrínseca con el tiempo de reacción

En ese sentido, cuando después de 88 horas de reacción, el oxígeno alimentado se elimina de la alimentación, tiene un efecto inmediato en la selectividad a ácido acrílico, ácido acético y CO_x , las cuales disminuyen drásticamente. Después de unas pocas horas, la conversión de glicerol también disminuye (se observa una disminución desde 100% a 60% después de 20 horas en condiciones anaeróbicas), aumentando la selectividad a la formación de productos pesados (alrededor del 90%), con formación muy baja de acroleína y del resto de productos. Esto significa que, en ausencia de oxígeno, la desactivación es mucho más rápida, con la formación de compuestos pesados.

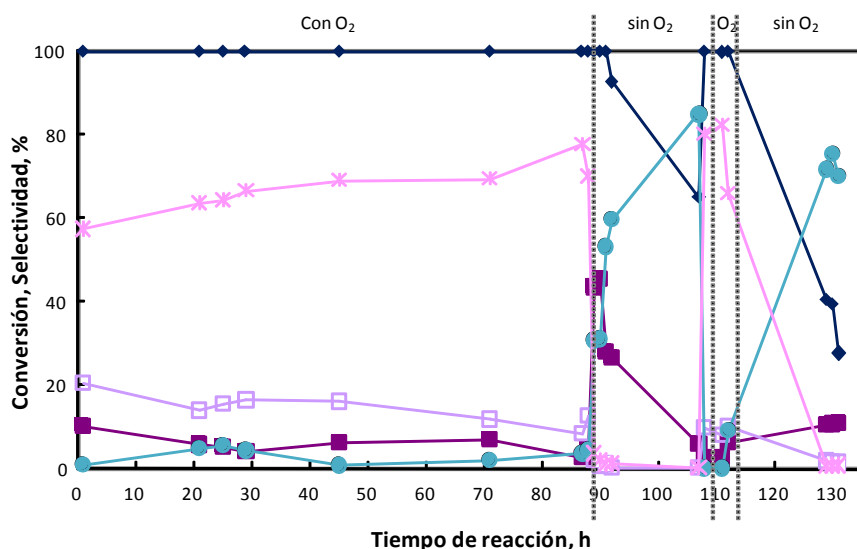


Figura 5.43: Conversión de glicerol (◆), y selectividad a acroleína (■), ácido acrílico (□), $\text{CO}_2 + \text{CO}$ (✱) y pesados (●), en función del tiempo de reacción para el catalizador WV-3. Condiciones de reacción: masa del catalizador: 0,5 g (en pellets), temperatura de reacción 318°C, composición de la alimentación 2% glicerol, 4% oxígeno (eliminado en las condiciones anaeróbicas), 40% helio, 54% agua, tiempo de contacto $0,0081 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min ml}^{-1}$.

Cuando el oxígeno es alimentado de nuevo, el comportamiento catalítico observado es idéntico al observado antes de eliminar el oxígeno. Esto sugiere que la desactivación durante los experimentos en condiciones anaeróbicas son reversibles, y la reactividad original puede ser recuperada después de un corto tratamiento en oxígeno, a

temperaturas moderadas (318°C). En la parte final del experimento, el oxígeno es nuevamente eliminado, observándose un fenómeno similar al anterior, con un pronunciado efecto de desactivación y una rápida disminución de la selectividad a acroleína.

5.5.2.3 Discusión

Según los resultados obtenidos en la transformación de glicerol sobre bronce de wolframio con y sin vanadio, se puede concluir que los catalizadores W-V-O se comportan como catalizadores bifuncionales presentando tanto propiedades ácidas como redox. Y que ambos tipos de centros participan activamente en la reacción de deshidratación oxidativa de glicerol a ácido acrílico. En este sentido, los centros ácidos del catalizador (relacionados con los centros de wolframio) son capaces de transformar el glicerol en acroleína con relativa selectividad, mientras que los centros redox (relacionados con los iones vanadio) son capaces de transformar la acroleína en ácido acrílico. En este sentido, el catalizador WV-3 ha sido el catalizador más selectivo a ácido acrílico.

Por otra parte, a medida que aumenta el contenido de vanadio en el catalizador, aumenta la formación de CO_x, producto no deseado, y disminuye la selectividad a acroleína, manteniéndose prácticamente la selectividad a ácido acrílico constante. Estos resultados, sugieren que la mayor cantidad de vanadio puede favorecer la oxidación de acroleína y/o ácido acrílico a óxidos de carbono. En este sentido, la relación óptima entre los dos elementos corresponde a una relación atómica de las muestras activadas térmicamente de $V/(W + V) = 0,12-0,21$.

Si tenemos en cuenta la relación $V^{4+}/(V^{4+} + V^{5+})$ en estos catalizadores (tabla 5.8), se observa que los catalizadores que presentan mayor selectividad a ácido acrílico muestran sólo un 40-45% de V^{4+} (es decir entre un 60-55% de V^{5+}). Sin embargo, aquellos catalizadores con mayor contenido de vanadio, en los que se observa mayor selectividad a CO_x, muestran un 100% de V^{4+} en la superficie del catalizador. Por tanto, quizás las propiedades de oxidación están relacionadas con la mayor o menor presencia de V^{5+} en la superficie del catalizador.

Es verdad que la relación $W^{+5}/(W^{+6} + W^{+5})$ en la superficie del catalizador también varía con el contenido de vanadio (tabla 5.8). Sin embargo, las diferencias observadas no justifican las propiedades catalíticas observadas para los catalizadores con vanadio. En efecto, la relación $W^{+5}/(W^{+6} + W^{+5})$ en la superficie del catalizador para la muestra sin vanadio es de 15,4% y para el catalizador WV-2 es de 6,7%. Pero no se observa la presencia de especies W^{+5} en los catalizadores WV-3 y WV-4.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. T. Li, N. S. Shyu, *Industrial & Engineering Chemistry Research*; **36** (1997) 1480.
- [2] K. T. Li, Z. H. Chi, *Applied Catalysis B: Environmental*; **31** (2001) 173.
- [3] M. Y. Shin, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis B: Environmental*; **30** (2001) 409.
- [4] K. T. Li, Z. H. Chi, *Applied Catalysis A: General*; **206** (2001) 197.
- [5] M. Sadakane, K. Yamagata, K. Kodato, K. Endo, K. Toriumi, Y. Ozawa, T. Ozeki, T. Nagai, Y. Matsui, N. Sakaguchi, W. D. Pyrz, D. J. Buttrey, D. A. Blom, T. Vogt, W. Ueda, *Angewandte Chemie*; **121** (2009) 3840.
- [6] R. Grasselli, D. Buttrey, J. Burrington, A. Andersson, J. Holmberg, W. Ueda, J. Kubo, C. Lugmair, A. Volpe, *Topics in Catalysis*; **38** (2006) 7.
- [7] N. R. Shiju, X. Liang, A. W. Weimer, C. Liang, S. Dai, V. V. Gulians, *Journal of the American Chemical Society*; **130** (2008) 5850.
- [8] B. Deniau, G. Bergeret, B. Jouguet, J. Dubois, J. Millet, *Topics in Catalysis*; **50** (2008) 33.
- [9] H. Tsuji, Y. Koyasu, *Journal of the American Chemical Society*; **124** (2002) 5608.
- [10] P. Botella, J. M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, *Journal of Catalysis*; **209** (2002) 445.
- [11] P. Botella, E. García-González, J. M. López Nieto, J. M. González-Calbet, *Solid State Sciences*; **7** (2005) 507.
- [12] F. Ivars, B. Solsona, S. Hernández, J. M. López Nieto, *Catalysis Today*; **149** (2010) 260.
- [13] P. Botella, E. García-González, B. Solsona, E. Rodríguez-Castellón, J. M. González-Calbet, J. M. López Nieto, *Journal of Catalysis*; **265** (2009) 43.
- [14] P. Botella, B. Solsona, J. M. López Nieto, P. Concepción, J. L. Jordá, M. T. Doménech-Carbó, *Catalysis Today*; **158** (2010) 162.
- [15] F. Wohler, *Annales de Chimie et de Physique*; **29** (1825) 43.
- [16] M. Greenblatt, *Chemical Reviews*; **88** (1988) 31.
- [17] T. Szalay, A. Ludanyi, B. A. Kiss, *Journal of Materials Science*; **22** (1987) 3543.
- [18] L. Bartha, A. B. Kiss, T. Szalay, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*; **13** (1995) 77.
- [19] P. Kurzweil, *Sensors*; **9** (2009) 4955.
- [20] P. G. Dickens, M. S. Whittingham, *Quarterly Reviews, Chemical Society*; **22** (1968) 30.
- [21] R. J. D. Tilley, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*; **13** (1995) 93.
- [22] P. Labbe, "Tungsten Oxides, Tungsten bronzes and Tungsten Bronze-type Structures" *Key Engineering Materials* **68** (1992) 293.
- [23] M. J. G. Fait, H. J. Lunk, M. Feist, M. Schneider, J. N. Dann, T. A. Frisk, *Thermochimica Acta*; **469** (2008) 12.
- [24] P. Botella, B. Solsona, E. Garcia-Gonzalez, J. M. Gonzalez-Calbet, J. M. Lopez Nieto, *Chemical Communications* (2007) 5040.

- [25] T. Ekström, M. Parmentier, R. J. D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry*; **34** (1980) 397.
- [26] S. K. Haydon, D. A. Jefferson, *Journal of Solid State Chemistry*; **161** (2001) 135.
- [27] A. Ramanan, J. Gopalakrishnan, M. K. Uppal, D. A. Jefferson, C. N. R. Rao, *Proceedings The Royal Society A*; **395** (1984) 127.
- [28] T. Ekström, R. J. D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry*; **19** (1976) 125.
- [29] D. C. Craig, N. C. Stephenson, *Acta Crystallographica Section B*; **25** (1969) 2071.
- [30] A. Magnéli, B. Blomberg-Hansson, L. Kihlberg, G. Sundkvist, *Acta Chemica Scandinavica*; **9** (1955) 1382.
- [31] L. Kihlberg, *Arkiv foer Kemi*; **21** (1963) 471.
- [32] G. Mestl, C. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **162** (2000) 463.
- [33] B.G. Hyde, M.O'keefe, *Acta Crystallographica Section A*; **29** (1973) 243.
- [34] L. Kihlberg, *Acta Chemica Scandinavica*; **23** (1969) 727.
- [35] T. Estrom, M. Nygren, *Acta Chemica Scandinavica*; **26** (1972) 1836.
- [36] T. Estrom, M. Nygren, *Acta Chemica Scandinavica*; **26** (1972) 1827.
- [37] N. Yamazoe, L. Kihlberg, *Acta Crystallographica Section B*; **31** (1975) 1666.
- [38] G. Mestl, *Topics in Catalysis*; **38** (2006) 69.
- [39] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, H. Hibst, *Catalysis Letters*; **44** (1997) 153.
- [40] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, I.Sawaki, Patent EP 0,529, 853 A2 (Mitsubishi), **1992**
- [41] T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki, Patent USA 5,380,933 (Mitsubishi), **1995**
- [42] P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J. M. López Nieto, M. I. Vázquez, J. González-Calbet, *Journal of Catalysis*; **225** (2004) 428.
- [43] J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoz, Patent WO0346035, **2003**
- [44] H. Tsuji, K. Oshima, Y. Koyasu, *Chemistry of Materials*; **15** (2003) 2112.
- [45] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, T. Weingand, *Topics in Catalysis*; **23** (2003) 5.
- [46] J. M. M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. C. Jumas, *Applied Catalysis A: General*; **232** (2002) 77.
- [47] P. DeSanto, D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, B.H. Toby, T. Vogt, *Zeitschrift für Kristallographie*; **219** (2004) 152.
- [48] P. DeSanto, D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, B. H. Toby, T. Vogt, *Topics in Catalysis*; **23** (2003) 23.
- [49] M. Lundberg, M. Sundberg, *Ultramicroscopy*; **52** (1993) 429.
- [50] E. García-González, J. M. López Nieto, P. Botella, J. M. González-Calbet, *Chemistry of Materials*; **14** (2002) 4416.
- [51] J. M. M. Millet, M. Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda, J. L. Dubois, *Applied Catalysis A: General*; **244** (2003) 359.
- [52] W. Ueda, M. Sadakane, H. Ogihara, *Catalysis Today*; **132** (2008) 2.
- [53] F. Wang, W. Ueda, *Topics in Catalysis*; **50** (2008) 90.

- [54] M. Sadakane, K. Kodato, T. Kuranishi, Y. Nodasaka, K. Sugawara, N. Sakaguchi, T. Nagai, Y. Matsui, W. Ueda, *Angewandte Chemie International Edition*; 47 (2008) 2493.
- [55] C. S. Griffith, V. Luca, *Chemistry of Materials*; 16 (2004) 4992.
- [56] F. Ivars, Ph.D. thesis, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) 2010.
- [57] A. Hussain, A. Ul Monir, M. M. Murshed, C. H. Rüschler, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; 628 (2002) 416.
- [58] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K. D. Bomben, *Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS data*, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, 1992.
- [59] M. Baca, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *Catalysis Communications*; 6 (2005) 215.
- [60] T. Blasco, P. Botella, P. Concepción, J. M. López Nieto, A. Martínez-Arias, C. Prieto, *Journal of Catalysis*; 228 (2004) 362.
- [61] F. Ivars, B. Solsona, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto, *Journal of Catalysis*; 262 (2009) 35.
- [62] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*; 32 (1976) 751.
- [63] G. Deo, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry*; 95 (1991) 5889.
- [64] S. Xie, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry B*; 104 (2000) 10059.
- [65] V. R. Porter, W. B. White, R. Roy, *Journal of Solid State Chemistry*; 4 (1972) 250.
- [66] T. Blasco, P. Concepcion, J. M. López Nieto, J. Pérez Pariente, *Journal of Catalysis*; 152 (1995) 1.
- [67] J. M. R. Gallo, I. S. Paulino, U. Schuchardt, *Applied Catalysis A: General*; 266 (2004) 223.
- [68] P. G. Dickens, R. M. P. Quilliam, M. S. Whittingham, *Materials Research Bulletin*; 3 (1968) 941.
- [69] C. Quijada, F. J. Huerta, E. Morallón, J. L. Vázquez, L. E. A. Berlouis, *Electrochimica Acta*; 45 (2000) 1847.
- [70] J. C. Evans, *Inorganic Chemistry*; 2 (1963) 372.
- [71] J. Deleplanque, J. L. Dubois, J. F. Devaux, W. Ueda, *Catalysis Today*; 157 (2010) 351.
- [72] A. Michailovski, F. Krumeich, G. R. Patzke, *Chemistry of Materials*; 16 (2004) 1433.
- [73] I. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, F. Hange, G. Szalontai, K. Varga-Josepovits, A. Tóth, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 97 (2009) 11.
- [74] N. E. Fouad, A. K. H. Nohman, M. A. Mohamed, M. I. Zaki, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 56 (2000) 23.
- [75] I. M. Szilagy, J. Madarasz, G. Pokol, P. Kiraly, G. Tarkanyi, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Toth, A. Szabo, K. Varga-Josepovits, *Chemistry of Materials*; 20 (2008) 4116.
- [76] L. Huo, H. Zhao, F. Mauvy, S. Fourcade, C. Labrugere, M. Pouchard, J.-C. Grenier, *Solid State Sciences*; 6 (2004) 679.
- [77] K. H. Cheng, A. J. Jacobson, M. S. Whittingham, *Solid State Ionics*; 5 (1981) 355.
- [78] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *Journal of Solid State Chemistry*; 67 (1987) 235.

- [79] Z. Zheng, B. Yan, J. Zhang, Y. You, C. T. Lim, Z. Shen, T. Yu, *Advanced Materials*; **20** (2008) 352.
- [80] S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, *Journal of Catalysis*; **90** (1984) 150.
- [81] L. Zhou, J. Zhu, M. Yu, X. Huang, Z. Li, Y. Wang, C. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C*; **114** (2010) 20947.
- [82] C. B. Rodella, P. A. P. Nascente, V. R. Mastelaro, M. R. Zucchi, R. W. A. Franco, C. J. Magon, P. Donoso, A. O. Florentino, in *The 47th international symposium: Vacuum, thin films, surfaces/interfaces, and processing NAN06*, Vol. 19, 4 ed., AVS, Boston, Massachusetts (USA), **2001**, pp. 1158.
- [83] A. Takase, K. Miyakawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **30** (1991) 1508.
- [84] C. S. Griffith, V. Luca, J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith, G. S. Thorogood, *Inorganic Chemistry*; **48** (2009) 5648.
- [85] J. L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, European patent 1874720 (Arkema France), **2006**
- [86] A. Ulgen, W. Hoelderich, *Catalysis Letters*; **131** (2009) 122.
- [87] H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *Journal of Catalysis*; **258** (2008) 71.
- [88] S.H. Chai, H.P. Wang, Y. Liang, B.Q. Xu, *Applied Catalysis A: General*; **353** (2009) 213.
- [89] S.H. Chai, H.P. Wang, Y. Liang, B.Q. Xu, *Green Chemistry*; **10** (2008) 1087.
- [90] F. Wang, J.L. Dubois, W. Ueda, *Journal of Catalysis*; **268** (2009) 260.
- [91] F. Wang, J.L. Dubois, W. Ueda, *Applied Catalysis A: General*; **376** (2010) 25.
- [92] Q. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li, X. Yang, *Catalysis Letters*; **127** (2009) 419.
- [93] C.J. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A.H. Lu, F. Schüth, *Journal of Catalysis*; **269** (2010) 71.
- [94] Y. T. Kim, K.D. Jung, E. D. Park, *Microporous and Mesoporous Materials*; **131** (2010) 28.
- [95] J. L. Dubois, WO Patent 2007/090991, (Arkema France), **2007**
- [96] J. L. Dubois, WO Patent 2008/007002, (Arkema France), **2008**
- [97] G. Busca, *Chemical Reviews*; **107** (2007) 5366.
- [98] G. Busca, *Physical Chemistry Chemical Physics*; **1** (1999) 723.
- [99] F. Cavani, S. Guidetti, L. Marinelli, M. Piccinini, E. Ghedini, M. Signoretto, *Applied Catalysis B: Environmental*; **100** (2010) 197.

6. CONCLUSIONES GENERALES

Se ha llevado a cabo un estudio sobre la síntesis, caracterización y propiedades catalíticas de materiales con vanadio, bien como óxido de vanadio (soportado, másico o modificado con metales alcalinos) o bien como vanadio incorporado en un óxido metálico, tipo bronce, de Mo y/o W. Estos materiales se han estudiado como catalizadores en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental, en fase gaseosa.

Respecto al estudio de catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre diferentes óxidos metálicos, se han extraído las siguientes conclusiones:

En el caso de los materiales de óxido de vanadio soportado sobre distintos soportes, se ha observado la formación de especies de vanadio distintas en función de la naturaleza ácida-básica del soporte empleado y del contenido de vanadio utilizado. En este sentido, los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y PPH con contenidos de vanadio superiores al 8% en peso de vanadio, presentan principalmente cristales de V_2O_5 en la superficie del soporte. En cambio, los catalizadores soportados sobre TiO_2 y ZrO_2 se observa principalmente la formación de especies poliméricas de V^{+5} , aunque, en menor medida, también se observan cristales de V_2O_5 (con contenidos de vanadio superiores al 8% en peso).

Respecto a las propiedades catalíticas de estos materiales, podemos concluir que, los diferentes catalizadores estudiados son activos y selectivos, aunque la actividad depende del contenido de vanadio y del soporte. Por consiguiente, los átomos de vanadio (como vanadio aislado en coordinación tetraédrica, especies vanadio poliméricas o en cristales de V_2O_5) son activos y selectivos a la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Sin embargo, en la mayoría de los casos se observa una desactivación. Sólo en los casos en los que los catalizadores presentaban mayoritariamente cristales de V_2O_5 se observó una pequeña desactivación inicial, pero una posterior estabilidad catalítica.

De los diferentes sistemas catalíticos estudiados, los materiales soportados sobre alúmina y fosfato de zirconio mesoporoso, con contenidos del 8-16% en peso de vanadio, fueron los que presentaron mayor actividad catalítica.

La caracterización de estos catalizadores después de reacción, muestran una reducción parcial del vanadio, observándose mediante XPS para los catalizadores soportados sobre fosfato de zirconio mesoporoso una relación V^{5+}/V^{4+} constante, en torno al 36% de V^{4+} . Por otro lado, mediante DRX y Raman de estos catalizadores después de reacción se observa la formación de un óxido parcialmente reducido, que corresponde con el V_4O_9 . Sin embargo, no se detecta la formación de VO_2 u otros óxidos de vanadio reducidos.

Respecto a la síntesis, caracterización y propiedades catalíticas de catalizadores basados en V_4O_9 o en V_2O_5 promovidos con metales alcalinos, se puede concluir que:

En la presente memoria se muestra un método simple y sencillo para la síntesis de cristales V_4O_9 por reacción de V_2O_5 con una corriente de H_2S /aire a $200^\circ C$ durante 4-6 h. La caracterización de éste óxido parcialmente reducido sugiere que es similar a materiales V_4O_9 obtenidos por métodos descritos previamente por otros autores, como es la reducción de V_2O_5 con una mezcla de alcoholes (alcohol bencílico y alcohol isobutílico, con una relación de bencílico/isobutílico = 1; durante 4 h).

Por otro lado, los diferentes óxidos de vanadio parcialmente reducidos han resultado ser activos y selectivos en la oxidación parcial de H_2S . Por tanto, el V_4O_9 puede considerarse como un nuevo catalizador activo y selectivo, y aparentemente estable, durante la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental. La caracterización de estos catalizadores (XRD, Raman, FTIR, RD-UV-vis) después de reacción muestra mayoritariamente la presencia de cristales de V_4O_9 , sin impurezas de V_2O_5 , incluso a partir de aquellos catalizadores que contenían mezcla de ambos óxidos antes de reacción.

La incorporación de alcalinos al V_2O_5 modifica las propiedades catalíticas del óxido de vanadio para la oxidación parcial de H_2S , aunque las propiedades catalíticas dependen de la naturaleza del catión y de la cantidad incorporada. En general la incorporación del metal alcalino favorece cambios en la distribución de caras del cristal de V_2O_5 , en especial para la incorporación de metales de tamaño pequeño (Li, Na). Por otra parte, a contenidos de metal alcalino mayor del 2%, se observa la formación parcial de

bronces de vanadio ($\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$) o, para K ó Cs, la formación de vanadatos. Sin embargo, no parece que la presencia de los bronce de vanadio estén directamente involucrados en la actividad catalítica, ya que, se observa un aumento del contenido de bronce en el catalizador al aumentar el contenido de sodio mientras que la actividad catalítica es máxima para el catalizador con un contenido del 2% Na.

Respecto a los cambios observados en los difractogramas de rayos X, tanto de los catalizadores frescos como usados, con la incorporación de los metales alcalinos se puede concluir que: si en el pentóxido de vanadio puro la reflexión asociada a la cara (001) aparece como la más intensa (mayoritaria), en el caso del catalizador VNa la relación de intensidades I_{001}/I_{110} es ligeramente menor de 1. Por otro lado, en el caso de catalizadores usados, se observa una tendencia similar, en la relación de intensidades de las caras 200 y 202: con un descenso importante en la relación I_{200}/I_{202} para el V_4O_9 promovido con sodio. Por tanto, la actividad catalítica está relacionada con la transformación selectiva del V_2O_5 a V_4O_9 , y la distribución de caras en el óxido de vanadio.

Del estudio en condiciones de reacción empleando espectroscopía Raman (operando) y espectroscopía de absorción de rayos X, XAS (in-situ), se puede concluir que los cristales de V_2O_5 son transformados selectivamente a V_4O_9 durante la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental a 200°C, permaneciendo éste último estable durante el test catalítico. Esta evolución se observa a partir de óxidos de vanadio puro o soportado.

Estos resultados sugieren que la reoxidación del catalizador es un paso determinante en la velocidad de reacción, favoreciéndose así la reducción parcial del catalizador. Por tanto, los pares $\text{V}^{+5}\text{-O-V}^{+4}$ pueden ser propuestos como los centros activos y selectivos en las condiciones de reacción estudiadas, ya que se observa una alta selectividad a la formación de azufre sobre el catalizador parcialmente reducido (V_4O_9 con pares $\text{V}^{+5}\text{-O-V}^{+4}$), mientras que los pares $\text{V}^{+5}\text{-O-V}^{+5}$ del V_2O_5 forman más fácilmente productos de oxidación total.

Del estudio del posible uso de materiales basados en óxido de metales de transición, y más concretamente en materiales basados en bronce de Mo y/o W (con átomos de vanadio incorporados por síntesis hidrotermal en la estructura cristalina), como catalizadores en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental, se han extraído las siguientes conclusiones:

Los diferentes bronce de Mo y V empleados son activos y selectivos, aunque la actividad depende de la fase cristalina estudiada (M1, M2 ó TTB), pero, muy especialmente, de la presencia de metal incorporados en los canales hexagonales o pentagonales presentes en estas estructuras cristalinas. En este sentido, se observa que el catalizador más activo es el que no presenta ningún elemento en los canales que forman estas estructuras. Esta disminución en la actividad de los catalizadores al adicionar un elemento (Te ó Sb) en los canales se debe, a una disminución en la acidez de estos materiales.

En este sentido, la sustitución parcial de Mo por W en los materiales con estructura TTB, "Tetragonal tungsten bronzes", ha supuesto una mejora importante en el comportamiento catalítico de estos materiales. Sin embargo, las propiedades catalíticas dependen del contenido de wolframio incorporado, siendo los materiales con Mo y W los más activos.

De acuerdo con los resultados de caracterización de estos materiales, se puede concluir que la sustitución parcial de Mo por W no modifica la estructura del catalizador, únicamente se observa un desplazamiento en los parámetros de celda, debido a un mayor radio iónico del wolframio. Además, también se observa un aumento en el área superficial de estos a medida que aumenta el contenido de wolframio en el catalizador.

Según los resultados de caracterización, es posible obtener bronce hexagonales con wolframio con los canales hexagonales vacíos, estables, en el que se incorpore vanadio y/o niobio en la estructura. Estos materiales presentan tanto propiedades ácidas como propiedades redox.

Con lo que respecta a la actividad catalítica de estos materiales, son activos y selectivos en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno, en donde la actividad

catalítica es proporcional al contenido de vanadio en el catalizador. Por otra parte, el número y fortaleza de centros ácidos depende también de la cantidad de vanadio incorporada. De entre todos los catalizadores estudiados, los catalizadores con relaciones $V/W = 0,2$ (con o sin niobio) parecen ser los más activos para esta reacción. Un factor importante de estos materiales es la gran estabilidad en el rango de temperaturas y tiempos de reacción estudiados.

Finalmente, dado el potencial que presentaban los bronce hexagonales de W y V, como posibles catalizadores en reacciones bifuncionales (ácida y redox), se han estudiado sus propiedades catalíticas en una reacción de interés aplicado, como es la deshidratación oxidativa del glicerol a ácido acrílico. De acuerdo con los resultados catalíticos obtenidos en esta reacción, se puede concluir que los catalizadores W-V-O poseen propiedades tanto ácidas como redox. Y que ambos centros son activos, relativamente selectivos, en la formación en un solo paso de ácido acrílico a partir de glicerol. La presencia de centros ácidos (relacionados con el wolframio) favorece la transformación de glicerol en acroleína, mientras que, los centros redox (relacionados con los iones de vanadio incorporados en la estructura del bronce) son capaces de transformar la acroleína en ácido acrílico. Estos resultados abren una posible vía de investigación para la consecución de sistemas catalíticos más eficaces.

GENERAL REMARKS

In the present work, the preparation, characterization and the catalytic behaviour of materials with vanadium have been shown. Vanadium oxide (supported, bulk or doped with alkali metal) or vanadium incorporated in a metal oxide of Mo and/or W have been employed as catalysts in the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulphur.

From the results obtained from vanadium oxide supported catalysts, the following conclusions can be drawn:

Vanadium oxide supported on different supports has shown different vanadium species depending on the acid-base behaviour of support and the vanadium content. Thus, the supported catalysts on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and PPH with vanadium content higher than 8% present V_2O_5 crystallites, whereas the supported catalysts on TiO_2 and ZrO_2 present polymeric vanadium species. We also could observe V_2O_5 crystallites (when the vanadium content is higher than 8%).

The catalytic behaviour of these materials shows that these materials are active and selective, although the activity depends on the vanadium content and on the support. Accordingly, dispersed vanadium species, polymeric vanadium species and V_2O_5 crystallites seem to be active and selective in the partial oxidation of H_2S to sulphur. Moreover, important catalytic activity decay is clearly observed on the samples with low V-content, while the catalysts are practically stable when the V_2O_5 crystallites are present.

Vanadium oxide supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and PPH, with 8-16 wt% content have shown the best catalytic activity.

According to the characterization after catalytic tests, the vanadium species are partially reduced. When comparing the catalysts with different V-content on PPH by XPS it can be observed that the ratio $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}$ is maintained constant, about 36% of V^{+4} . On the other hand, the results of DRX and Raman show the formation of an oxide partially reduced, V_4O_9 . Neither VO_2 nor other vanadium oxides reduced were observed.

From the results obtained from the preparation, characterization and the catalytic behaviour of materials based in V_4O_9 or V_2O_5 doped with alkali metal, we can conclude that:

We have prepared V_4O_9 crystallites by reaction of V_2O_5 with a flow H_2S /air at $200^\circ C$ during 4-6 hours. The characterization of this oxide suggests that this material is similar to other V_4O_9 materials described in the bibliography, prepared by reduction of V_2O_5 with an alcohol mixture (bencilic alcohol and isobutylic alcohol, with bencilic/isobutylic ratio 1; during 4h).

On the other hand, vanadium oxides partially reduced are active and selective in the partial oxidation of H_2S . So, the V_4O_9 can be new active, selective and stable catalysts during the partial oxidation of H_2S to sulphur. The characterization of these catalysts (XRD, Raman, FTIR, RD-UV-vis) after catalytic tests shows V_4O_9 crystallites, without impurity of V_2O_5 , although they have a mixture of both oxides before the reaction.

The incorporation of alkali metal in V_2O_5 modifies the catalytic behaviour of vanadium oxide, although the catalytic properties depend on the type of cation and content. In general, the incorporation of an alkali metal produces changes in the faces of V_2O_5 crystals, above all the incorporation of small metals (Li, Na). On the other hand, when using alkali metal contents higher than 2%, it has been observed the formation of vanadia bronzes ($Li_{0.3}V_2O_5$ and $Na_{0.33}V_2O_5$) or K and Cs vanadate. Moreover, the presence of vanadia bronzes do not influence in the catalytic behaviour. The bronzes content increased together with the content sodium, but the highest catalytic activity was reached using a catalyst with a 2% Na-content.

When alkali metal are added the results of DRX show changes in the fresh or used catalysts. In V_2O_5 , the reflection of the face (001) is more intense, but in the VNa catalysts the ratio of intensities of I_{001}/I_{110} is about 1. On the other hand, the used catalysts have shown a similar trend in the intensities of faces 200 and 202. So that, the catalytic activity will depend on the selective transformation of V_2O_5 to V_4O_9 and the faces distribution in the vanadium oxide.

The study in reaction conditions using Raman spectroscopy (operando) and absorption X-ray spectroscopy, XAS (in situ). It shows that the V_2O_5 crystallites are transformed selectively to V_4O_9 during the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulphur at 200°C, being this stable during the catalytic test.

These results suggest that the reoxidation of catalysts of importance is key in the rate of reaction, favouring the partial reduction of catalysts. So that, $V^{+5}-O-V^{+4}$ pairs can be proposed as active and selective sites in the reaction condition studied. It has been observed a high selectivity to sulphur on partial reduced catalysts (V_4O_9 with $V^{+5}-O-V^{+4}$ pairs), while $V^{+5}-O-V^{+5}$ pairs of V_2O_5 produce more products of total oxidation.

The study of the materials based in metal transition oxide and in materials based in Mo and/or W bronzes (with vanadium atoms incorporated by hydrothermal synthesis in the crystalline structure), used as catalysts in the partial oxidation of H_2S to sulphur, has led to the following conclusions:

The different bronzes of Mo and V are active and selective, although the activity depends on the crystalline phase (M1, M2 or TTB). Specifically, it depends on the presence of metals in hexagonal or pentagonal sites. So, the best catalyst is the one that does not contain elements in frameworks positions. This diminution in the activity when incorporating an element (Te or Sb) in the framework positions must be a diminution in the acidity of these materials.

Thus, the partial substitution of Mo by W in the TTB (Tetragonal Tungsten Bronzes) material improves the catalytic behaviour. Moreover, the activity depends on W-content.

Characterization results of these materials show that the partial substitution does not modify the structure of catalysts, observing a shift in cell parameters, which is in good agreement with the fact that W ions are slightly than Mo ion. Moreover, we also observed a higher surface area when increasing the W-content.

Besides, it is possible to obtain stable hexagonal bronzes with tungsten, containing empty framework positions; in which vanadium and/or niobium are present in the structure. These materials present properties acid and redox.

These materials are active and selective to the partial oxidation of H_2S to sulphur, being the catalytic activity proportional to the V-content. On the other hand, the nature of acid sites depend on V-content. Catalyst with ratio $\text{V}/\text{W} = 0.2$ are the most active for this reaction. Other important factor of these catalysts is that they are stable during reaction conditions.

Finally, these materials were employed in a bifunctional reaction as the oxideshydration of glycerol into acrylic acid. The results obtained show that the W-V-O catalysts have acid and redox properties. Both kinds of sites are active and selective in the transformation to acrylic acid in only one step. The presence of acid sites (tungsten) favours the transformation of glycerol to acrolein, while the redox sites (vanadium) are to transform the acrolein to acrylic acid.

ANEXO I

Índice de Figuras y Tablas

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Clasificación de los contaminantes atmosféricos más importantes y sus principales fuentes.	7
Figura 1.2: Un día después de lluvia (izquierda) y un día soleado con smog (derecha).	14
Figura 1.3: Transformaciones químicas de los contaminantes en la atmósfera: lluvia ácida.	15
Figura 1.4: Kilotoneladas de SO _x emitidos a la atmósfera entre 1990 y 2008 [17, 19].	16
Figura 1.5: Proceso Claus modificado [26].	20
Figura 1.6: Configuraciones de unidades industriales [15].	21
Figura 1.7: Opciones tecnológicas para mejorar la recuperación de azufre en las plantas Claus [15, 28].	23
Figura 1.8: Esquema del proceso Amoco CBA [31].	25
Figura 1.9: Esquema del proceso BSR/Amina.	28
Figura 1.10: Esquema del proceso BSR/Selectox [28].	32
Figura 1.11: Esquema del proceso MODOP [38].	33
Figura 1.12: Esquema del proceso SuperClaus-99,5 [43].	34
Figura 1.13: Mecanismo redox o Mars-van Krevelen en procesos de oxidación selectiva en fase gaseosa.	38
Figura 1.14: Conversión de H ₂ S (●) y selectividad a S (○) en función de la relación O ₂ /H ₂ S [41].	51
Figura 2.1: Celda Raman para el estudio de los materiales en condiciones anhidras.	85
Figura 2.2: Sistema de reacción en condiciones operando empleando la espectroscopía Raman.	86
Figura 2.3: Región XANES y EXAFS del borde-K del vanadio.	88
Figura 2.4: Esquema de la celda empleada para los tratamientos XAS-Operando [13].	89
Figura 2.5: Esquema del dispositivo empleado para las medidas XAS-Operando.	90
Figura 2.6: Esquema del sistema de reacción.	91

Figura 2.7: Cromatograma representativo de un análisis de los reactivos y productos en el canal del detector TCD.....	97
Figura 2.8: Esquema del sistema de reacción para la deshidratación oxidativa del glicerol	99
Figura 3.1: Tres formas diferentes de anclar las especies de vanadio [65].	112
Figura 3.2: Espectros Raman de los catalizadores de óxido de vanadio soportados con un contenido de vanadio del 4% (A) y 8% (B). Soportes: γ - Al_2O_3 (a), ZrO_2 (b), TiO_2 (c), PPH (d). Con efectos comparativos, se han incluido los espectros del óxido de vanadio soportados sobre SiO_2 con 0,5% y 1% de V (A, espectro e y f), así como el espectro del V_2O_5 (B, espectro e). Símbolos: TiO_2 (◆), ZrO_2 (▼) y ZrV_2O_7 (●).	117
Figura 3.3: Espectros DR-UV-vis de los catalizadores de óxido de vanadio soportados con un contenido de vanadio del 4% (A) y 8% (B). Soportes: Al_2O_3 (a), ZrO_2 (b), TiO_2 (c), PPH (d). Con efectos comparativos, se han incluido los espectros del óxido de vanadio soportados sobre SiO_2 con 0,5% y 1% de V (A, espectro e y f), así como el espectro del V_2O_5 (B, espectro e)	119
Figura 3.4: Perfiles de H_2 -TPR para los catalizadores: 4VAI (a), 8VAI (b), 4VZr (c), 8VZr (d), 4VTi (e), 8VTi (f), 4VPPH (g), 8VPPH (h), 0,5VSi (i), 1VSi (j), V_2O_5 (k).	121
Figura 3.5: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores soportados con un contenido de vanadio del 4% (A) y 8% en peso (B). Soportes: Al_2O_3 (▲), ZrO_2 (□), TiO_2 (◆), PPH (■). Con efectos comparativos, se han incluido los resultados obtenidos con el óxido de vanadio soportados sobre SiO_2 (●), así como los resultados del V_2O_5 (○).	123
Figura 3.6: Rendimiento de azufre para los distintos catalizadores soportados (tiempo de reacción de 120 minutos). Contenidos de vanadio: 8% (■) y 4% en peso (■). Con fines comparativos se han incluido los resultados con los catalizadores soportados sobre SiO_2 con 1 (■) y 0,5% en peso (■), y el catalizador másico de V_2O_5 (■).	124
Figura 3.7: Actividad catalítica observada durante la oxidación de H_2S sobre catalizadores de vanadio soportados (tiempo de reacción 120 min) (◆) y temperatura de máximo consumo de hidrógeno en el H_2 -TPR (■).	125

Figura 3.8: Espectros Raman de los catalizadores de óxido de vanadio soportados con un contenido de vanadio del 4% (A) y 8% (B) después de ser empleados en la oxidación parcial de H ₂ S. Soportes: Al ₂ O ₃ (a), ZrO ₂ (b), TiO ₂ (c), PPH (d). Con efectos comparativos, se han incluido los espectros del óxido de vanadio soportados sobre SiO ₂ con 0,5% y 1% de V (A, espectro e y f), así como el espectro del V ₂ O ₅ (B, espectro e). Símbolos: TiO ₂ (◆), ZrO ₂ (▼) y ZrV ₂ O ₇ (●), S _x (■).....	126
Figura 3.9: Espectros DR-UV-vis de los catalizadores de óxido de vanadio soportados con un contenido de vanadio del 4% (A), 8% en peso (B) y ampliación de la zona del espectro comprendida entre 600-800 nm (C) después de ser empleados en la oxidación de H ₂ S. Soportes: Al ₂ O ₃ (a), ZrO ₂ (b), TiO ₂ (c), PPH (d). Con efectos comparativos, se han incluido los espectros del óxido de vanadio soportados sobre SiO ₂ con 0,5% y 1% de V (A, espectro e y f), así como el espectro del V ₂ O ₅ (B, espectro e).....	129
Figura 3.10: Difractogramas de XRD (A) y espectros Raman (B) para los catalizadores calcinados: 2VAL (a), 4VAL (b), 8VAL (c), 12VAL (d). Símbolos: V ₂ O ₅ (□).....	131
Figura 3.11: Espectros DR-UV-vis (A) y TPR-H ₂ (B) de catalizadores calcinados: 2VAL (a), 4VAL (b), 8VAL (c), 12VAL (d).	132
Figura 3.12: Difractogramas de rayos-X (A) y espectros raman (B) para los catalizadores: 0VPPH (a), 2VPPH (b), 4VPPH (c), 8VPPH (d), 12VPPH (e), 16VPPH (f). Símbolos: V ₂ O ₅ (□), ZrP ₂ O ₇ (●).	135
Figura 3.13: Espectros DR-UV-vis para los catalizadores: 2VPPH (a), 4VPPH (b), 8VPPH (c), 12VPPH (d), 16VPPH (e).	137
Figura 3.14: Espectros de absorción de piridina FTIR, después de ser evacuados a 150°C (A), y perfiles de H ₂ -TPR (B) para los catalizadores: 0VPPH (a), 2VPPH (b), 4VPPH (c), 8VPPH (d), 12VPPH (e), 16VPPH (f).	138
Figura 3.15: Variación de la conversión de H ₂ S (A) y la selectividad de SO ₂ (B) con el tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores: 2VAL (◆), 4VAL (■), 8VAL (▲), 12VAL (●).....	141
Figura 3.16: Variación de la conversión de H ₂ S con el tiempo de reacción a 180°C para los catalizadores: 4VAL (■), 8VAL (▲), 12VAL (●).	142

Figura 3.17: Actividad catalítica observada durante la oxidación de H_2S sobre catalizadores nVAI (tiempo de reacción 2h) (◆) y temperatura de máximo consumo de hidrógeno en el H_2 -TPR (■).	143
Figura 3.18: Variación de la conversión de H_2S (A) y la selectividad de SO_2 (B) con el tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores: 0VPPH (◇), 2VPPH (◆), 4VPPH (■), 8VPPH (▲), 12VPPH (●), 16VPPH (◆).	144
Figura 3.19: Espectros Raman (A), DR-UV-vis (B) y ampliación de la zona del espectro DR-UV-vis comprendida entre 600-800 nm (C) para los catalizadores 2VAI (a), 4VAI (b), 8VAI (c), 12VAI (d) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S	146
Figura 3.20: Difractogramas de rayos-X (A) y espectros Raman (B) para los catalizadores 4VPPH (a), 8VPPH (b), 12VPPH (c), 16VPPH (d) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S . Símbolos: V_4O_9 (■), ZrP_2O_7 (●).	147
Figura 3.21: Espectros DR-UV-vis para los catalizadores 2VPPH(a), 4VPPH (b), 8VPPH (c), 12VPPH (d), 16VPPH (e) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S (A) y ampliación de la zona del espectro comprendida entre 600-800 nm (B).	148
Figura 3.22: Espectro XPS de la señal V_{2p} y S_{2p} para los catalizadores 4VPPH (a), 8VPPH (b) y 12VPPH (c) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S	149
Figura 3.23: Variación de la conversión de H_2S (A) y la selectividad de SO_2 (B) con la temperatura de reacción para el catalizador 4VAI en función de la relación $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$, 5(◆), 1 (■).	151
Figura 3.24: Variación de la conversión de H_2S (A) y la selectividad de SO_2 (B) con la temperatura de reacción para los catalizadores 4VPPH (■), 8VPPH (▲), 12VPPH (●), 16VPPH (◆).	152
Figura 3.25: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 200°C con vapor de H_2O (símbolos vacíos) y sin vapor de H_2O (símbolos llenos) en la corriente de alimentación para los catalizadores, 4VPPH (■) y 12VPPH (●). Condiciones de reacción: $\text{H}_2\text{S}/\text{aire}/\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ con una relación molar 1,2/5/88,8/5.	153
Figura 3.26: Evolución de la reducción del V_2O_5 en alcoholes: mezcla de alcohol bencílico (□) y isobutílico, alcohol isobutílico (△) [118].	159

Figura 3.27: Difractogramas de XRD (A) y espectro IR (B) para el catalizador V_2O_5 reducido con sulfuro de hidrógeno.....	160
Figura 3.28: Difractogramas de XRD (izquierda) y espectros Raman (derecha) para los catalizadores de V_2O_5 reducidos: alcohol isobutílico (A) y mezcla de disolventes alcohol isobutílico y alcohol bencilico (B). Difractogramas: RI1 (a), RI2 (b), RIB1 (c), RIB2 (d), RIB3 (e), RIB4 (f).....	163
Figura 3.29: Variación de la conversión de H_2S para los distintos catalizadores de óxido de vanadio reducidos (tiempo de reacción de 120 minutos). Se ha incluido también los resultados obtenidos con el V_2O_5 (■).....	164
Figura 3.30: Difractogramas de XRD para los catalizadores de V_2O_5 reducidos: alcohol isobutílico (A) y mezcla de disolventes alcohol isobutílico y alcohol bencilico (B) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental. Difractogramas: RI1 (a), RI2 (b), RIB1 (c), RIB2 (d), RIB3 (e), RIB4 (f).	165
Figura 3.31: Difractogramas de XRD (A) y espectros de IR (B) para los catalizadores V_2O_5 promovidos con metales alcalinos: VLi (a), VNa (b), VK (c), VCs (d), V_2O_5 (e). Símbolos: $Li_{0,3}V_2O_5$ (▲) y $Na_{0,33}V_2O_5$ (▼).	168
Figura 3.32: Perfiles de H_2 -TPR para los catalizadores V_2O_5 promovidos con metales alcalinos: VLi (a), VNa (b), VK (c), VCs (d), V_2O_5 (e).	170
Figura 3.33: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores V_2O_5 promovidos con metales alcalinos: VLi (■), VNa (▲), VK (X), VCs (△), V_2O_5 (◆).	171
Figura 3.34: Difractogramas de XRD (A) y espectros de IR (B) para los catalizadores, V_2O_5 promovidos con metales alcalinos, usados en reacción: VLi (a), VNa (b), VK (c), VCs (d), V_2O_5 (e).	171
Figura 3.35: Difractogramas de XRD (A) y espectros de IR (B) para los catalizadores V_2O_5 promovidos con sodio: 0,5VNa (a), 1VNa (b), 2VNa (c), 4VNa (d), 6VNa (e).	173
Figura 3.36: Perfiles de H_2 -TPR para los catalizadores V_2O_5 promovidos con sodio: 0,5VNa (a), 2VNa (b), 4VNa (c), 6VNa (d).	174

Figura 3.37: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 200°C (A), selectividad (B) y ampliación de la zona punteada (120 min de reacción) (C) para los catalizadores V_2O_5 promovidos con sodio: 0,5VNa (▲), 1VNa (□), 2VNa (◇), 4VNa (○), 6VNa (X), V_2O_5 (◆).	176
Figura 3.38: Difractogramas de XRD para los catalizadores usados de V_2O_5 promovidos con sodio: 0,5VNa (a), 1VNa (b), 2VNa (c), 4VNa (d), 6VNa (e).	177
Figura 3.39: Posible evolución de las caras cristalográficas del V_2O_5 y V_4O_9	178
Figura 4.1: Reactor y horno empleado para realizar los experimentos en condiciones operando mediante espectroscopía Raman.....	191
Figura 4.2: Espectros Raman operando (derecha) del catalizador 12VPPH durante la oxidación parcial de H_2S y los correspondientes resultados catalíticos, conversión H_2S (■) y selectividad a azufre elemental (■) (izquierda).....	192
Figura 4.3: Espectros Raman operando (derecha) del catalizador 12VAI durante la oxidación parcial de H_2S y los correspondientes resultados catalíticos, conversión H_2S (■) y selectividad a azufre elemental (■) (izquierda).....	194
Figura 4.4: Espectros Raman operando (derecha) del catalizador V_2O_5 durante la oxidación parcial de H_2S y los correspondientes resultados catalíticos, conversión H_2S (■) y selectividad a azufre elemental (■) (izquierda).....	196
Figura 4.5: Espectros Raman operando (derecha) del catalizador V_4O_9 durante la oxidación parcial de H_2S y los correspondientes resultados catalíticos, conversión H_2S (■) y selectividad a azufre elemental (■) (izquierda).....	197
Figura 4.6: Espectros Raman in-situ del catalizador V_2O_5 durante la reducción con H_2S (A) y durante la reoxidación con aire (B) a 180°C	198
Figura 4.7: Espectros Raman in-situ del catalizador V_2O_5 durante la reducción con H_2S (A, C) y durante la reoxidación con aire (B, D): temperatura: 200°C (A, B); 220°C (C, D).	199
Figura 4.8: Espectros Raman in-situ del catalizador 12VPPH durante la reducción con H_2S (A, C) y durante la reoxidación con aire (B, D): temperatura: 180°C (A, B); 200°C (C, D). .	201
Figura 4.9: Celda empleada para realizar los experimentos en condiciones operando mediante espectroscopía de absorción de Rayos X (XAS).	202

Figura 4.10: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador V_2O_5 a diferentes tiempos de reacción (A).Ampliación de la región del pre-pico (B). Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a un tiempo de reacción (en min) de 15 (b), 30 (c), 45 (d), 60 (e), 75 (f) y 90 (g).	204
Figura 4.11: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador V_4O_9 a diferentes tiempos de reacción (A).Ampliación de la región del pre-pico (B). Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a un tiempo de reacción (en min) de 15 (b), 30 (c), 45 (d), 60 (e), 75 (f) y 90 (g).	206
Figura 4.12: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador 8VPPH (A) y 12VPPH (C) a diferentes tiempos de reacción, junto con la ampliación de la región del pre-pico (B y D respectivamente). Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a un tiempo de reacción (en min) de 15 (b), 30 (c), 45 (d), 60 (e), 75 (f), 90 (g) y 120 (h). ..	207
Figura 4.13: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador 8VAL (A) y 12VAL (C) a diferentes tiempos de reacción, junto con la ampliación de la región del pre-pico (B y D respectivamente). Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a un tiempo de reacción (en min) de 15 (b), 30 (c), 45 (d), 60 (e), 75 (f), 90 (g) y 120 (h). ..	209
Figura 4.14: Transformada de Fourier para la región EXAFS para el V_2O_5 (A) y V_4O_9 (B) a 200°C en corriente de helio.	210
Figura 4.15: Transformada de Fourier para la región EXAFS para el V_2O_5 (A) y V_4O_9 (B) antes del test catalítico (línea punteada) y después de un tratamiento en condiciones de reacción durante 90 minutos (línea sólida).	211
Figura 4.16: Transformadas de Fourier obtenidas de los espectros EXAFS de los catalizadores de óxido de vanadio soportado en PPH (A y C) ó $\gamma-Al_2O_3$ (B y D), antes (A y B) y después de ser sometidos a un tratamiento a 200°C en condiciones de reacción durante 120 min (C y D), para catalizadores con contenidos de vanadio (en % en peso) de: 8 (a); 12 (b). Con fines comparativos se ha incluido el espectro de la fases puras V_2O_5 (espectro c en A y B) y V_4O_9 (espectro c en C y D).....	212

Figura 4.17: Transformadas de Fourier obtenidas de los espectros EXAFS originales (—) y después de un proceso de regeneración en una corriente de aire (---) para los catalizadores V_2O_5 (A), V_4O_9 (B), 12VPPH (C), 8VPPH (D), 12VAI (E) y 8VAI (F).....	214
Figura 4.18: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador V_4O_9 a diferentes temperaturas de reacción. Espectros: a 200 °C en He (a); espectros en condiciones de reacción a una temperatura de reacción (en°C) de 200(b), 250 (c) y 300 (d).....	216
Figura 4.19: Espectro de absorción (XANES) para el catalizador V_4O_9 a diferentes temperaturas en una corriente de H_2S al 1%. Espectros a una temperatura (en°C) de 65 (a), 150 (b), 275 (c) y 300(d).....	217
Figura 4.20: Posible transformación de V_2O_5 a V_4O_9 durante la oxidación parcial de H_2S	218
Figura 4.21: Disposición de los átomos de vanadio (en el centro de tetraedros, octaedros o pirámide cuadrada) y oxígeno (bola rojas) en la fase V_4O_9 de acuerdo con al ref. [59].	219
Figura 4.22: Mecanismo de adsorción disociativa.....	222
Figura 4.23: Disposición de los átomos en V_4O_9 y de la cara (020) en $(VO)_2P_2O_7$. Estructuras de acuerdo con refs. [59] y [74]], respectivamente.	223
Figura 5.1: Variación de color de los compuestos de Na_xWO_3 dependiendo del grado de reducción del wolframio	232
Figura 5.2: Representación poliédrica del óxido de wolframio WO_3 (a) y del óxido de wolframio WO_x hexagonal (b), con octaedros WO_6 . Los círculos representan posible localizaciones de átomos A en los correspondientes bronce [23].	233
Figura 5.3: Estructuras idealizadas de las fases: $W_{12}O_{34}$ (a); $W_{18}O_{49}$ (b); W_5O_{14} (c); $W_{17}O_{47}$ (d). Obtenidas de la ref. [21].....	234
Figura 5.4: Estructuras idealizadas de óxidos de molibdeno con estructura Mo_4O_{11} ó Mo_5O_{14} . Obtenidos de la ref. [32].	235
Figura 5.5: Una columna pentagonal puede formarse en una estructura de WO_3 o MoO_3 , por rotación de la columna de octaedros del círculo , produciendo un grupo de cuatro pentágonos vacíos, o por incorporación de otros metales que favorezcan la formación de unidades pentagonales (por ejemplo $(Mo^{5+}, V^{5+} \text{ ó } Nb^{5+})$. De la ref. [33].	236

Figura 5.6: Representación poliédrica del plano [001] de la fase M1. Los círculos rojos serían átomos de Te o Sb.....	239
Figura 5.7: Representación poliédrica del plano [001] (a) y proyección de la red de óxidos con entorno de bronce hexagonal de wolframio (HTB) a lo largo del eje c (b) [55]......	240
Figura 5.8: Representación poliédrica del plano [001] de la fase TTB. Los círculos amarillos representan algunas de las posiciones en las que se pueden incorporar ciertos átomos metálicos. Ref. [13].	241
Figura 5.9: DRX de los catalizadores Mo-V, empleando como precursor de molibdeno: heptamolibdato amónico (A) catalizadores: MT-C (a), MS-C (b), MT-H (c), MS-H (d) y empleando ácido fosfomolibdico (B) catalizadores: MT-0 (a), MT-2 (b), MT-4 (c), MT-8 (d). Símbolos: Fase M1 (○), Fase M2 (■), MoO_3 -orto (△), $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (●).	245
Figura 5.10: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 200°C para los catalizadores: MT-C (●), MS-C (△), MT-H (◆), MS-H (▲), MT-0 (■), MT-8 (○).....	248
Figura 5.11: Influencia de la relación atómica de los catalizadores con estructura TTB en la conversión de H_2S (○) y en la selectividad a azufre elemental (■). Temperatura de reacción 200°C, tiempo de reacción 120 minutos.	248
Figura 5.12: DRX de los catalizadores Mo-V después de ser empleados en la oxidación de H_2S , empleando como precursor de molibdeno: (A) heptamolibdato amónico: MT-C (a), MS-C (b), MT-H (c), MS-H (d); (B) ácido fosfomolibdico: MT-0(a), MT-2 (b), MT-4 (c), MT-8 (d). Símbolos: Fase M1 (○), Fase M2 (■), o- MoO_3 (△), $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (●).	250
Figura 5.13: Espectros Raman de los catalizadores Mo-V después de ser empleados en la oxidación de H_2S , empleando como precursor de molibdeno: heptamolibdato amónico (A) catalizadores: MT-C (a), MS-H (b) y empleando ácido fosfomolibdico (B) catalizadores: MT-0 (a), MT-2 (b), MT-4 (c), MT-8 (d).	251
Figura 5.14: DRX de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB, sin telurio (A), espectros: M-100 (a), MW-25 (b), MW-50 (c), MW-75 (d) y W-100 (e) y con telurio (B), espectros: MT-100 (a), MWT-25 (b), MWT-50 (c), MWT-75 (d) y WT-100 (e). La línea vertical discontinua señala la posición de un pico de la muestra M-100 como referencia	

para poder ver el desplazamiento de la posición de los picos al sustituir Mo por W, debido a los cambios en la celda unidad.	257
Figura 5.15: Espectros Raman (A) y espectros DR-UV-vis (B) de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB, espectros: M-100 (a), MW50 (b), W-100 (c).	258
Figura 5.16: Variación de la conversión de H ₂ S con el tiempo de reacción a 200°C para los óxidos mixtos con M/-W con estructura TTB sin telurio. Símbolos: M-100 (■), MW-25 (○), MW-50 (▲), MW-75 (◆) y W-100 (●).	260
Figura 5.17: Variación de la conversión de H ₂ S con el contenido de W/(Mo + W) a 200°C y para un tiempo de reacción de 120 min sobre óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB con telurio y sin telurio. Símbolos: sin Te (■) y con una relación Mo/Te=0,04 (◆).	261
Figura 5.18: Variación de la conversión de H ₂ S con el tiempo de reacción a 200°C para los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB. Símbolos: MW-50 (◆) y MWT-50 (□).	262
Figura 5.19: DRX de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB después de ser empleados en la oxidación parcial de H ₂ S, espectros: M-100 (a), MW-25 (b), MW-50 (c), MW-75 (d) y W-100 (e).	263
Figura 5.20: Espectros Raman (A) y espectros DR-UV-vis (B) de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB después de ser empleados en la oxidación parcial de H ₂ S, espectros: M-100 (a), MW50 (b), W-100 (c).	264
Figura 5.21: Resultados de TG y DTG de los catalizadores sin calcinar WV-0 (—), WV-2 (....), WV-4 (----) y WVNb-1 (-----), en una atmósfera de aire (50 ml min ⁻¹) y una velocidad de calentamiento de 10°C min ⁻¹	269
Figura 5.22: DRX de los óxidos mixtos de W-V-O precursores (A) y activados con N ₂ (B). Espectros: WV-0 (a), WV-2 (b), WV-3 (c), WV-4 (d), WV-5 (e), WV-6 (f) y m-WO ₃ (g).	270
Figura 5.23: Transformación de fases entre el HATB(hexagonal ammonium tungsten bronze), h-WO ₃ y el m-WO ₃ [75].	271
Figura 5.24: Variación de los parámetros de la celda unidad en la estructura HTB en función del grado de sustitución de W por V: eje-a (A) y eje-c (B).	272
Figura 5.25: DRX de los óxidos mixtos de W-V-Nb activados con N ₂ . Espectros: WVNb-1 (a), WVNb-2 (b), WNb (c).	273

Figura 5.26: Imágenes SEM de los sólidos W-V-O sin activar, WV-0 (a), WV-2 (b), WV-4 (c), WV-5 (d), WVNb-1 (e) y WVNb-2 (f).	275
Figura 5.27: Micrografías de TEM del WV-2 sin activar a diferentes escalas: 10 μm (a) y 200 nm (b).	276
Figura 5.28: Espectros IR de los óxidos mixtos de W-V-O precursores (A) y activados con N_2 (B). Espectros: WV-0 (a), WV-2 (b), WV-3 (c), WV-4 (d), WV-5 (e), WV-6 (f) y WVNb-1 (g).	277
Figura 5.29: Espectros Raman en condiciones anhidras de los óxidos mixtos de W-V-O (A) y W-V-Nb (B) activados con N_2 . Espectros: WV-0 (a), WV-2 (b), WV-3 (c), WV-4 (d), WVNb-1 (e), WVNb-2 (f), WNb (g).	278
Figura 5.30: Espectros DR-UV-vis de los óxidos mixtos de W-V-O (A) y W-V-Nb (B) activados con N_2 . Espectros: WV-0 (a), WV-2 (b), WV-3 (c), WV-4 (d), WV-5 (e), WV-6 (f), WVNb-1 (g), WVNb-2 (h) y WNb (i).	279
Figura 5.31: Perfiles de H_2 -TPR de los óxidos mixtos de W-V-O (A) y W-V-Nb (B) activados con N_2 . Espectros: WV-0 (a), WV-2 (b), WV-3 (c), WV-4 (d), WV-5 (e), WV-6 (f) y m- WO_3 (g) WVNb-1 (h), WVNb-2 (i) y WNb (j).	281
Figura 5.32: Curvas de TPD- NH_3 de los óxidos mixtos de W-V-O (A) y W-V-Nb (B) activados con N_2 . Se han incluido también algunos de los espectros de masas más característicos ($m/z = 14, 15$ y 18). Espectros: WV-0 (—), WV-2 (····), WV-4 (----), WV-6 (----), m- WO_3 (-·-·-·) WVNb-1 (-·-·-·), WVNb-2 (----) y WNb (—).	283
Figura 5.33: Espectros XPS de la señal W_{4f} y V_{2p} para los catalizadores WV-2(a), WV-3 (b) y WV-4 (c).	285
Figura 5.34: Variación de la conversión de H_2S en función de la temperatura de reacción para los catalizadores W-V-O y W-V-Nb. Símbolos: WV-0 (◆), WV-2 (□), WVNb-1 (▲), WNb (●).	287
Figura 5.35: Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción a 180°C para los óxidos mixtos de W-V-O con estructura HTB. Símbolos: WV-0 (◆), WV-2 (□), WV-3 (△) y WV-4 (○).	288

- Figura 5.36:** Variación de la conversión y de la selectividad a azufre en función de la relación $V/(W+V)$ (A) y la relación $Nb/(W+V+Nb)$ (B) a 200°C para los catalizadores W-V-O y W-V-Nb con estructura HTB. Símbolos: Conversión de H_2S (\diamond) y selectividad a azufre (\circ). 289
- Figura 5.37:** Variación de la actividad catalítica específica ($mmol_{H_2S}h^{-1}m^{-2}$) en función de la relación $V/(W+V)$ a diferentes temperaturas de reacción para los catalizadores WV. Símbolos: 140°C (\blacklozenge), 160°C (\square), 180°C (\blacktriangle), 200°C (\blacksquare), 220°C (\diamond), 240°C (\circ). 290
- Figura 5.38:** Transformación del glicerol en ácido acrílico 293
- Figura 5.39:** Conversión de glicerol (\blacklozenge), y selectividad a acroleína (\blacksquare), ácido acrílico (\square), acetaldehído (\triangle), $CO_2 + CO$ (*), otros (\blacktriangle) y pesados (\bullet), en función de la temperatura sobre el catalizador WV-0. Condiciones de reacción: masa del catalizador: 0,5 g, composición de la alimentación 2% glicerol, 4% oxígeno, 40% helio, 54% agua, tiempo de contacto $0,0081 g_{cat} min ml^{-1}$ 295
- Figura 5.40:** Selectividad a acroleína (\blacksquare) y compuestos pesados (\bullet) en función de la temperatura a un tiempo de contacto de $0,0033 g_{cat} min ml^{-1}$ (\square, \circ) y $0,0081 g_{cat} min ml^{-1}$ (\blacksquare, \bullet). 296
- Figura 5.41:** Conversión de glicerol (\blacklozenge), y selectividad a acroleína (\blacksquare), ácido acrílico (\square), acetaldehído (\triangle), $CO_2 + CO$ (*), otros (\blacktriangle), ácido acético (\diamond) y pesados (\bullet), en función de la temperatura sobre el catalizador WV-2. Condiciones de reacción: masa del catalizador: 0,5 g (en pellets), composición de la alimentación 2% glicerol, 4% oxígeno, 40% helio, 54% agua, tiempo de contacto $0,0081 g_{cat} min ml^{-1}$ 298
- Figura 5.42:** Selectividad a acroleína (\blacksquare), ácido acrílico (\square), acetaldehído (\triangle), CO_2 (*), CO (X), ácido acético (\diamond) y pesados (\bullet), en función del tiempo de contacto sobre el catalizador WV-2. Condiciones de reacción: temperatura de reacción 318°C, flujo total de $61 ml min^{-1}$, composición de la alimentación 2% glicerol, 4% oxígeno, 40% helio, 54% agua. Nota: la conversión del glicerol es siempre del 100%, excepto en el punto a 0,022 s, donde la conversión es del 99%. 299
- Figura 5.43:** Conversión de glicerol (\blacklozenge), y selectividad a acroleína (\blacksquare), ácido acrílico (\square), $CO_2 + CO$ (*) y pesados (\bullet), en función del tiempo de reacción para el catalizador WV-3.

Condiciones de reacción: masa del catalizador: 0,5 g (en pellets), temperatura de reacción 318°C, composición de la alimentación 2% glicerol, 4% oxígeno (eliminado en las condiciones anaeróbicas), 40% helio, 54% agua, tiempo de contacto 0,0081 g _{cat} min ml ⁻¹	301
---	-----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Fuentes naturales de contaminantes	9
Tabla 1.2: Procedencia de los contaminantes mayoritarios.....	11
Tabla 1.3: Criterios de elección de la configuración de la planta Claus.....	22
Tabla 2.1: Variables de síntesis	69
Tabla 2.2: Características del programa empleado en el GC para la separación de los reactivos y productos de reacción.....	96
Tabla 3.1: Procesos catalíticos industriales empleando óxidos de vanadio	107
Tabla 3.2: Punto isoelectrónico (IEP) de los óxidos [5]	111
Tabla 3.3: Características físico-químicas de los catalizadores basados en óxidos de vanadio soportados	116
Tabla 3.4: Características físico-químicas de los catalizadores nVAI	130
Tabla 3.5: Características físico-químicas de los catalizadores nVPPH	134
Tabla 3.6: Resultados XPS de los catalizadores nVPPH	139
Tabla 3.7: Resultados XPS de los catalizadores nVPPH después de ser empleados en la oxidación parcial de H ₂ S	150
Tabla 3.8: Óxidos no estequiométricos de vanadio preparados por reducción del V ₂ O ₅ con alcoholes.....	161
Tabla 3.9: Características físico-químicas de los óxidos de vanadio promovidos con alcalinos	167
Tabla 3.10: Características físico-químicas de los catalizadores nVNa	173
Tabla 3.11: Resultados XPS de los catalizadores nVNa	175
Tabla 4.1: Posiciones de energía en los espectros XANES del pico K del vanadio	203
Tabla 4.2: Distancias interatómicas y ángulos de enlace para el V ₄ O ₉	220
Tabla 5.1: Diferentes óxidos de molibdeno [32]	235

Tabla 5.2: Características generales de los catalizadores Mo-V-X	243
Tabla 5.3: Composición elemental de los catalizadores con estructura TTB	246
Tabla 5.4: Resultados XPS de los catalizadores más representativos con estructura TTB	252
Tabla 5.5: Características generales de los materiales Mo-W-V-Nb-P-Te	256
Tabla 5.6: Resultados XPS de los catalizadores M/W-V-Nb-P	265
Tabla 5.7: Características generales de los materiales W-V-O	268
Tabla 5.8: Resultados XPS de los catalizadores W-V-O	284
Tabla 5.9: Resultados catalíticos de oxidación de H ₂ S sobre catalizadores W-V-O	286
Tabla 5.10: Resultados catalíticos para los catalizadores W-V-O	300

ANEXO II

Resumen-Abstract-Resum

RESUMEN

La presente tesis doctoral muestra el estudio sobre la síntesis y caracterización de materiales basados en óxido de metales de transición para ser empleados como catalizador en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Más concretamente la preparación de materiales que contienen vanadio (ya sea como óxido de vanadio másico o soportado, o incorporado en bronce como bronce de Mo y/o W).

En primer lugar, se ha realizado un estudio sobre catalizadores basados en óxido de vanadio (puro, soportado, parcialmente reducido y promovido con metales alcalinos). Estos materiales se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas (XRD, Raman, IR, RD-UV-vis, TPR-H₂). Comparando los resultados catalíticos y de caracterización se ha conseguido establecer que la mayor actividad catalítica, selectividad a azufre y estabilidad corresponde a los materiales que presentan principalmente cristales de V₂O₅.

Por otra parte, la caracterización de los catalizadores después de reacción, muestra una transformación selectiva de los cristales de V₂O₅ a V₄O₉. El estudio de las propiedades catalíticas de esta fase cristalina indica que es activo, selectivo y estable en la oxidación parcial de H₂S. La actividad de los cristales de V₄O₉ se puede mejorar con la incorporación de sodio, probablemente modificando la relación de caras del cristal.

Aunque, aparentemente, el V₄O₉ podría ser la fase activa, quedaba la duda de si la formación de esta fase se llevaba a cabo durante la reacción o bien era la consecuencia de la readucción/reoxidación parcial de los materiales durante la reacción y posterior proceso de caracterización. Por ello se diseñaron diferentes experimentos en condiciones operando (empleando espectroscopía Raman) e in-situ (espectroscopía Raman y XAS) con el fin de conocer la evolución de los catalizadores durante la reacción. Los resultados que se exponen en la presente memoria confirman definitivamente la transformación selectiva de los cristales de V₂O₅ a V₄O₉ durante la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Por consiguiente, se propone que los centros activos y selectivos son pares V⁺⁵-O-V⁺⁴, responsables del mecanismo redox en la reacción.

Posteriormente, se ha realizado un estudio de las propiedades catalíticas de bronce de Mo y/o W en el que se ha incorporado átomos de vanadio con el fin de conocer las propiedades catalíticas de pares $\text{Me}^{n+} - \text{O}-\text{V}^{+4}$ ($\text{Me} = \text{Mo y/o W}$ y $n = 5$ ó 6). En este sentido, se ha estudiado la síntesis, caracterización de bronce con diferentes fases cristalinas (ortorrómbica, hexagonal, tetragonal), así como la actividad catalítica en la oxidación parcial de H_2S . Los resultados, sugieren que tanto la composición como la estructura de la fase cristalina tienen un efecto importante en las propiedades catalíticas. Además, la mayor actividad catalítica corresponde a catalizadores en los cuales se ha podido sintetizar la fase cristalina deseada sin ningún elemento en sus cavidades. Es decir materiales que tienen propiedades redox y propiedades ácidas, de tal manera que la actividad catalítica aumenta a medida que aumenta no sólo la reducibilidad sino también la acidez del catalizador.

En este sentido, se ha conseguido obtener materiales estables de wolframio y vanadio con estructura hexagonal, con las cavidades vacías. Estos catalizadores presentan tanto propiedades ácidas como redox. Además, estos materiales son activos y selectivos en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno, no observándose desactivación de estos durante el periodo de tiempo estudiado.

Finalmente, y dado que los bronce de W y V presentan tanto centros ácidos como centros redox, y alta estabilidad en condiciones de reacción, se estudiaron sus propiedades catalíticas en una reacción de interés industrial, la deshidratación oxidativa del glicerol a ácido acrílico. Según los resultados obtenidos en esta reacción, se puede concluir que los catalizadores W-V-O poseen propiedades tanto ácidas como redox. Y que ambos centros son activos en la reacción de deshidratación oxidativa de glicerol a ácido acrílico.

ABSTRACT

The present doctoral thesis presents a study on the synthesis and characterization of materials based in metal transition oxide as catalyst in the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulphur. Specifically, the synthesis of V-containing catalysts (bulk, supported or incorporated in a bronze as Mo and/or W bronzes) has been studied.

Firstly, a study over vanadium oxide has been realized (bulk, supported, partially reduced and dope with alkali metal). The physic-chemical characterizations of catalysts have been determined by using several spectroscopic techniques (i.e. XRS, Raman, IR, RD-UV-vis, TPR-H₂). Combination of catalytic and characterization results have allowed us to identify that the best activity, sulphur selectivity and stability is due at the presence of V₂O₅ crystallites.

On the other hand, the characterization of catalysts after the catalytic test shows a selective transformation from V₂O₅ to V₄O₉ crystallites. The study of catalytic properties of this crystalline phase shows that is active, selective and stable in the partial oxidation of H₂S. Moreover, this activity can be improved by sodium addition.

Although, V₄O₉ could be the active phase, this can be formed as a result of the partial reduction/reoxidation of the materials during the reactions and later characterization. So, different experiments were carried out in operando conditions (Raman spectroscopy) and in-situ (XAS and Raman spectroscopy). These results confirm that V₂O₅ crystallites are selectively transformed in V₄O₉ crystallites during the partial oxidation of H₂S to sulphur. It may be the case that, the presence of V⁺⁵-O-V⁺⁴ pairs are responsible of redox mechanism.

Later, the Mo and/or W bronzes, in which have incorporated vanadium atoms, have been studied to know the activity properties of Meⁿ⁺-O-V⁺⁴ pairs (Me = Mo and/or W and n+ = 5 or 6). Thus, a study on the synthesis, characterization and catalytic activity of bronzes with different crystalline phase (orthorhombic, hexagonal, and pentagonal) has

been realized. The results show that the composition and crystalline phase have an important effect in the activity properties. Moreover, the higher activity corresponds to the catalysts with empty framework positions. These materials have both acid and redox properties, so the catalytic activity depends on reducibility and acid sites in the catalysts.

Therefore, tungsten and vanadium materials with hexagonal structure and empty framework positions have been synthesized. These catalysts have both acid and redox properties. They are active, selective and stable in the partial oxidation of H_2S to sulphur.

Finally, a study of catalytic activity of W-V-O bronzes in an interesting industry's reaction as oxideshydration of glycerol into acrylic acid has been studied. The results showed that these catalysts have both acid and redox properties, proving that both sites are active in the oxideshydration of glycerol into acrylic acid.

RESUM

La present tesi doctoral mostra un estudi sobre la síntesi i caracterització de materials basats en òxids de metall de transició per a ser utilitzats com catalitzadors en la oxidació parcial de sulfur d'hidrogen a sofre elemental. Més concretament la preparació de materials que contenen vanadi (bé com òxid de vanadi màssic o suportat, o incorporat a bronzes com bronzes de Mo i/o W).

En primer lloc, s'ha realitzat un estudi sobre catalitzadors basats en òxid de vanadi (pur, suportat, parcialment reduït i dopat amb metalls alcalins). Aquests materials s'han caracteritzat mitjançant diferents tècniques físico-químiques (XRD, Raman, IR, RD-UV-vis, TPR-H₂). Comparant els resultats catalítics i de caracterització s'ha establert que la major activitat catalítica, selectivitat a sofre i estabilitat s'obté quan els materials presenten cristalls de V₂O₅.

D'altra banda, la caracterització dels catalitzadors després de reacció, mostra una transformació selectiva dels cristalls de V₂O₅ a V₄O₉. L'estudi de les propietats catalítiques d'aquesta fase indiquen que és activa, selectiva i estable a l'oxidació parcial de H₂S. L'activitat dels cristalls de V₄O₉ la podem millorar incorporant sodi, probablement degut a una modificació de la relació de les cares del cristall.

Encara que aparentment, el V₄O₉ podria ser la fase activa, ens queda el dubte de si la formació d'aquesta fase es du a terme durant la reacció o es una conseqüència de la reducció/reoxidació parcial dels materials durant la reacció i posterior etapa de caracterització. Per aquest motiu, es dissenyaren diferents experiments en condicions "operando" (utilitzant espectroscòpia Raman) e "in-situ" (espectroscòpia Raman i XAS) per poder conèixer l'evolució dels catalitzadors durant la reacció. Els resultats que s'obtenen en la present memòria confirmen definitivament la transformació selectiva dels cristalls de V₂O₅ a V₄O₉ durant la reacció d'oxidació parcial de H₂S a sofre elemental. Per tant, es proposen que els centres actius i selectius son els pars V⁺⁵-O-V⁺⁴, els quals són els responsables del mecanisme redox de la reacció.

Posteriorment, s'ha realitzat un estudi de les propietats catalítiques dels bronzes de Mo i/o W en els quals s'han incorporat àtoms de vanadi per conèixer les propietats catalítiques del pars $\text{Me}^{n+}\text{-O-V}^{+4}$ (Me = Mo y/o W i $n+ = 5$ o 6). En aquest sentit, s'ha estudiat la síntesis i caracterització dels bronzes amb diferents fases cristal·lines (ortoròmbica, hexagonal i tetragonal), així com l'activitat catalítica a l'oxidació parcial de H_2S . Els resultats suggereixen que tant la composició com l'estructura cristal·lina tenen un efecte important en les propietats catalítiques. A més, la major activitat correspon per a catalitzadors en els quals s'ha pogut sintetitzar la fase cristal·lina sense cap element a les cavitats. És a dir, materials que tenen propietats redox i àcides, de tal manera que l'activitat catalítica augmenta a mesura que augmenta no sols la reduïbilitat sinó també l'acidesa del catalitzador.

En aquest sentit, s'ha aconseguit obtindre materials estables de wolframi i vanadi amb estructura hexagonal, amb les cavitats buides. Aquestos catalitzadors presenten tant propietats àcides com redox. A més, són actius i selectius a l'oxidació selectiva de sulfur d'hidrogen, no observant-se desactivació d'ells durant el temps estudiat.

Finalment, ja que els bronzes de W i V presenten centres àcids i redox, a més d'una alta estabilitat en les condicions de reacció, es van estudiar les propietats catalítiques d'aquestos materials en una reacció d'interès industrial, la deshidratació oxidativa de glicerol a àcid acrílic. Segons els resultats d'aquesta reacció, es pot concloure que els catalitzadors W-V-O tenen propietats àcides i redox, i que ambdós centres són actius a la deshidratació oxidativa de glicerol a àcid acrílic.

ANEXO III

**Curriculum obtenido durante el
período de tesis doctoral**

Contribuciones a Congresos Internacionales

Autores: M.D. Soriano, P. Concepción, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J.M. López Nieto. **Título:** Oxidación selectiva de H_2S sobre catalizadores basados en óxido de vanadio soportados. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** SICAT'08. **Publicación:** Libro de abstracts. **Lugar de celebración:** Málaga (España). **Fecha:** Junio 2008.

Autores: M.D. Soriano, B. Solosona, P. Concepción, J. Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto. **Título:** Vanadia supported on mesoporous zirconium phosphate as catalysts in the selective oxidation of H_2S . **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** 14th International Congress on Catalysis. **Publicación:** 14th International Congress on Catalysis (ISBN 89-955266-5-1). **Lugar de celebración:** Seul (Corea). **Fecha:** Julio 2008.

Autores: M. León, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, M.D. Soriano, J.M. López Nieto. **Título:** Vanadium oxide-porous phosphate heterostructure catalysts for the selective oxidation of H_2S to sulphur. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** E-MRS 2008 Fall Meeting. **Publicación:** Book of abstracts. **Lugar de celebración:** Varsovia (Poland). **Fecha:** Septiembre 2008.

Autores: J.P. Holgado, M.D. Soriano, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, P. Concepción, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto. **Título:** The structure of supported vanadium oxide under reaction conditions determined during the oxidation of H_2S to sulphur by XAS and Raman. **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** 3rd International Congress on Operando Spectroscopy. **Publicación:** Book of abstracts. **Lugar de celebración:** Rostock-Warnemünde (Alemania). **Fecha:** Abril 2009

Autores: M.D. Soriano, P. Concepción, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J.M. López Nieto. **Título:** Selective oxidation of H_2S to sulphur over vanadia supported catalysts. **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** 6th World Congress on

oxidation catalysis. **Publicación:** Book of abstracts. **Lugar de celebración:** Lille (Francia).

Fecha: Julio 2009

Autores: M.D. Soriano, P. Botella, T. Blasco, J.M. López Nieto. **Título:** Partial oxidation of H_2S over Mo and/or W-containing bronzes with a TTB-structure. **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** EuropaCat IX. **Publicación:** Book of abstracts. **Lugar de celebración:** Salamanca (España). **Fecha:** Septiembre 2009

Autores: J.M. López Nieto, M.D. Soriano. **Título:** Partial oxidation of H_2S (and hydrocarbon) over Mo-containing mixed metal oxides. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** Symposium on New Insights into Selective Heterogeneous Oxidation Catalysis (Irsee, V Symposium). **Publicación:** Book of abstracts. **Lugar de celebración:** Alemania. **Fecha:** Junio 2010

Autores: M.D. Soriano, J.P. Holgado, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto. **Título:** Oxidación parcial de H_2S a azufre sobre catalizadores de vanadio soportados. Estudio por Raman y EXAFS-XANES en condiciones operando. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** XXII Congreso iberoamericano de Catálisis. **Publicación:** Libro de abstracts. **Lugar de celebración:** Cón-Cón (Chile). **Fecha:** Septiembre 2010

Autores: Gabriella Befi, Fabrizio Cavani, Stefania Guidetti, Cristian Trevisanut, Ma D. Soriano, Patricia Concepción, José M. López Nieto. **Título:** Tungsten-Vanadium Oxide for the Oxidehydration of Glycerol into Acrylic Acid. **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** XXII Workshop on Molecular Sieve and Catalysis (CIS-4). **Publicación:** Libro de abstracts. **Lugar de celebración:** Liblice Castle (Czech Republic). **Fecha:** Junio 2011

Autores: M.D. Soriano, J.P. Holgado, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto. **Título:** Study of Vanadium catalysts in the selective oxidation of H_2S by XAS and Raman in operando conditions. **Tipo de**

participación: Poster. **Congreso:** EuropaCat X. **Lugar de celebración:** Glasgow (Scotland).

Fecha: Agosto 2011

Autores: Gabriella Befi, Fabrizio Cavani, Stefania Guidetti, Cristian Trevisanut, Ma D. Soriano, Patricia Concepción, José M. López Nieto. **Título:** W-V-O bronzes, catalysts for the transformation of glycerol into acrylic acid. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** First International Congress on Catalysis for Biorefineries (CatBior). **Lugar de celebración:** Torremolinos (España). **Fecha:** Octubre 2011

Contribuciones a Congresos Nacionales

Autores: M.D. Soriano, B. Solosona, P. Concepción, R. Moreno-Tots, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto. **Título:** Catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre fosfato de zirconio mesoporoso como catalizadores de oxidación selectiva de H₂S. **Tipo de participación:** Póster. **Congreso:** SECAT'07. **Publicación:** Libro de abstracts. **Lugar de celebración:** Bilbao. **Fecha:** Junio 2007

Autores: M.D. Soriano, J.P. Holgado, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, P. Concepción, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López-Nieto. **Título:** Estudio de la oxidación selectiva de H₂S mediante XAS y Raman en condiciones de reacción. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** SECAT'09. **Publicación:** Libro de Abstracts. **Lugar de celebración:** Ciudad Real. **Fecha:** Junio 2009

Autores: M.D. Soriano, J.M. López Nieto. **Título:** Oxidación Parcial de H₂S sobre Óxidos mixtos de Mo. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** SECAT'2011. **Publicación:** Libro de Abstracts. **Lugar de celebración:** Zaragoza. **Fecha:** Junio 2011

Publicaciones o Documentos Científico-Técnicos

Autores: F. Ivars; B. Solsona; M. D. Soriano; J. M. López Nieto. **Título:** Selective Oxidation of Propane Over AMoVSbO Catalysts (A = Li, Na, K, Rb or Cs). **Revista:** TOPICS IN CATALYSIS (ISSN 1022-5528). **Volumen:** 50. **Páginas:** 74 – 81. **Fecha:** 2008

Autores: F. Ivars; B. Solsona; P. Botella; M.D. Soriano; J.M. López Nieto. **Título:** Selective oxidation of propane over alkali-doped Mo-V-Sb-O catalysts. **Revista:** CATALYSIS TODAY (ISSN 0920-5861). **Volumen:** 141. **Páginas:** 294 – 299. **Fecha:** 2009

Autores: M.D. Soriano, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto. **Título:** Selective Oxidation of H₂S to Sulfur over Vanadia Supported on Mesoporous Zirconium Phosphate Heterostructure. **Revista:** APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL (ISSN 0926-3373). **Volumen:** 92. **Páginas:** 271 – 279. **Fecha:** 2009

Autores: Marta León, José Jiménez-Jiménez; Antonio Jiménez-López, Enrique Rodríguez-Castellón, Dolores Soriano, José M. López Nieto. **Título:** Vanadium oxide-porous phosphate heterostructure catalysts for the oxidation of H₂S to sulphur. **Revista:** SOLID STATE SCIENCES (ISSN 1293-2558). **Volumen:** 12. **Páginas:** 996 – 1001. **Fecha:** 2010

Autores: J.P. Holgado, M.D. Soriano, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto. **Título:** Operando XAS and Raman study on the structure of a supported vanadium oxide catalyst during the oxidation of H₂S to sulphur. **Revista:** CATALYSIS TODAY (ISSN 0920-5861). **Volumen:** 155. **Páginas:** 296 – 301. **Fecha:** 2010

Autores: M.D. Soriano, P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto. **Título:** Partial Oxidation of H₂S to Sulfur Over Mo and/or W-Containing Bronzes with a TTB-Structure. **Revista:** TOPICS IN CATALYSIS (ISSN 1022-5528). **Volumen:** 54. **Páginas:** 729 – 736. **Fecha:** 2011

Autores: M.Dolores Soriano, P. Concepción, J.M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti y C. Trevisan. **Título:** Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidative hydration of glycerol into acrylic acid. **Revista:** GREEN CHEMISTRY (ISSN 1463-9262). **Volumen:** XXX. **Páginas:** 1 – 9. **Fecha:** 2011. In press

Autores: Ramón Moreno-Tost, José Jiménez-Jiménez, Antonia Infantes-Molina, Celio L. Cavalcante, Diana C.S. Azevedo, María Dolores Soriano, José Manuel López Nieto, Antonio Jiménez-López, Enrique Rodríguez-Castellón. **Título:** Mesoporous Phosphate Heterostructures: Synthesis and Application on Adsorption and Catalysis. **Libro:** Pillared Clays And Related Catalysts. **Editorial:** Springer Verlag. **Páginas:** 423 – 446. **Fecha:** 2010. **Lugar de publicación:** Estados Unidos



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Selective oxidation of propane over alkali-doped Mo–V–Sb–O catalysts

F. Ivars^a, B. Solsona^b, P. Botella^a, M.D. Soriano^a, J.M. López Nieto^{a,*}^a Instituto Tecnológico Química, UPV-CSIC, Avda Los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain^b Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46050 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 28 August 2008

Keywords:

Propane oxidation
Acrylic acid
Acetic acid
Molybdenum
Vanadium
Antimony
Lithium
Sodium
Potassium
Caesium
Metal oxides

ABSTRACT

Alkali metal-doped MoVSbO catalysts have been prepared by impregnation of a MoVSbO-mixed oxide (prepared previously by a hydrothermal synthesis) and finally activated at 500 or 600 °C in N₂. The catalysts have been characterized and tested for the selective oxidation of propane and propylene. Alkali-doped catalysts improved in general the catalytic performance of MoVSbO, resulting more selective to acrylic acid and less selective to acetic acid than the corresponding alkali-free MoVSbO catalysts. However, the specific behaviour strongly depends on both the alkali metal added and/or the final activation temperature. At isoconversion conditions, catalysts activated at 600 °C present selectivity to acrylic acid higher than that achieved on those activated at 500 °C, both K-doped catalysts presenting the highest yield to acrylic acid. The changes in the number of acid sites as well as the nature of crystalline phases can explain the catalytic behaviour of alkali-doped MoVSbO catalysts.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Mo–V–Sb-mixed metal oxides have been studied during the last years as catalysts for the oxidative activation of short-chain alkanes [1–3]. Although VSbO-based catalysts were initially reported [1,4,5] and Sb-rich materials have been recently proposed [6,7], MoVTe(Sb)NbO Mitsubishi-type catalysts [2,8–10] present, at the moment, the best catalytic performance. This is the case of Nb-containing [10–17] and Nb-free Mo–V–Sb–O [17–21] catalysts which show promising catalytic performance in the selective oxidation of propane to acrylic acid [7–15], the ammoxidation of propane to acrylonitrile [17] and in the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene [21]. However, they generally present selectivities to partial oxidation products lower than the corresponding Te-containing catalysts [8].

In the case of the propane oxidation over Mo–V–Sb catalysts, it has been observed the main formation of acetic acid rather than acrylic acid in opposite trend to that observed in selective MoVTeNbO catalysts [22]. The presence of Brönsted acid sites in the former [20,22,23], which are absent in the latter [19,20,22,23], was proposed to be responsible for the different catalytic behaviour of both catalytic systems [19,20–23]. In this way, the

incorporation of potassium on the surface of a Mo–V–Sb–O catalyst modified strongly their catalytic performance favouring the formation of acrylic acid and decreasing the formation of acetic acid [19,20]. This was explained by assuming that the incorporation of potassium and the elimination of acid sites change the reaction mechanism from an oxidative scission of the olefinic intermediate to an allylic oxidation of propylene [20].

The influence of potassium on catalytic performance occurs not only by its incorporation on the catalyst surface after the catalyst activation [19,20], but also if the catalysts are prepared hydrothermally from potassium-containing synthesis gel [24]. So, an effective incorporation on the catalysts occurs independently of the catalyst preparation procedure.

In this paper, MoVSbO-mixed oxides catalysts have been promoted with different alkali metals (Li, Na, K and Cs). These catalysts have been characterized by several physico-chemical techniques and tested in the selective oxidation of both propane and propylene. In addition, the effect of heat treatment of alkali-doped samples on their catalytic behaviour has also been studied.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

MoVSbO-mixed metal oxide catalyst was prepared by a hydrothermal method from a gel with vanadyl sulphate, antimony

* Corresponding author. Fax: +34 96 3877809.

E-mail address: jmlopez@itq.upv.es (J.M. López Nieto).

Table 1
Characteristics and catalytic properties of alkali-doped MoVSbO catalysts

Catalyst	S_{BET} (m ² g ^{−1})	TPD-NH ₃ Acid sites ^c	Propane oxidation ^a				Propene oxidation ^b		
			Conv. (%)	S_{AA} (%)	$S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (%)	S_{HAc} (%)	Conv. (%)	S_{AA} (%)	$S_{\text{HAc}+\text{Acet.}}$ (%)
MVS6	14.0	22.9	22.0	13.5	10.7	12.4	45.7	44.0	27.0
Li-500	11.3	7.8	19.0	24.6	15.5	7.4	43.4	48.2	17.5
K-500	10.8	8.5	22.1	35.2	13.4	6.9	30.1	56.1	13.9
Cs-500	10.7	6.1	15.0	15.4	20.2	8.6	23.3	40.0	24.4
Li-600	4.9	2.0	8.8	26.9	37.8	1.5	15.9	53.1	26.5
Na-600	6.8	10.0	13.5	46.8	23.7	2.3	18.6	58.5	20.7
K-600	10.5	10.3	20.2	55.2	15.9	4.1	26.3	62.4	18.9
Cs-600	7.5	10.3	16.5	39.8	18.5	6.0	27.4	59.0	19.4

^a Propane conversion (Conv.) and selectivity to acrylic acid (S_{AA}), propene ($S_{\text{C}_3\text{H}_6}$), and acetic acid (S_{HAc}) at a reaction temperature of 380 °C and contact time, W/F, of 200 g_{cat} h/mol-C₃, feed detailed in text.

^b Propylene conversion (Conv.) and selectivity to acrylic acid (S_{AA}), and acetic acid + acetone ($S_{\text{HAc}+\text{Acet.}}$) at a reaction temperature of 380 °C and a contact time, W/F, of 75 g_{cat} h/mol-C₃, feed detailed in text.

^c Acid sites, determined by temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia, in μmol_{NH₃}/m².

sulphate, ammonium heptamolybdate and water with a Mo–V–Sb atomic ratio of 1–0.18–0.15. The gel obtained was introduced in Teflon-line stainless steel autoclave at 175 °C for 48 h. The resulting mixture was filtered, washed and dried at 100 °C for 12 h. Finally, the solid was heat-treated at 600 °C for 2 h in flowing N₂ [20]. This sample will be named as MVS6.

Alkali-doped MoVSbO catalysts (alkali metal/Mo atomic ratio of 0.0025) have been obtained by “wet” impregnation of MVS6 sample with aqueous solutions of alkaline carbonates, rotaevaporated, dried overnight at 100 °C and finally activated for 1 h at 500 or 600 °C in flowing N₂. These samples will be named as X–T, where X is the impregnated cation and T is the temperature the alkali-doped solid has been finally activated. For comparison, samples treated with water in the same procedure of impregnated samples, and finally activated at 500 or 600 °C have been also prepared. These will be named as Un-500 and Un-600, respectively.

2.2. Catalyst characterization

X-ray diffraction patterns (XRD) were collected using a Philips X'Pert diffractometer equipped with a graphite monochromator, operating at 40 kV and 45 mA, and employing nickel-filtered Cu Kα radiation ($\lambda = 0.1542$ nm).

Scanning electron microscopy (SEM) and EDX microanalyses were performed on a JEOL JSM 6300 LINK ISIS instrument. The quantitative EDX analysis was performed using an Oxford LINK ISIS System with the SEMQUANT program, which introduces the ZAF correction.

Infrared spectra obtained in a Nicolet 710 FTIR spectrometer. The pellets were prepared with 20 mg of the sample mixed with 100 mg of dry KBr and pressed into a disk.

Temperature programmed desorption of ammonia (TPD) experiments were carried out on a TPD/2900 apparatus from Micromeritics. 0.30 g of sample was pre-treated in a He stream at 450 °C for 1 h. Ammonia was chemisorbed by pulses at 100 °C until equilibrium was reached. Then, the sample was fluxed with He stream for 15 min, prior to increase the temperature up to 500 °C in a helium stream of 100 ml min^{−1} and using a heating rate of 10 °C min^{−1}. The NH₃ desorption was monitored with a thermal conductivity detector (TCD) and a mass-spectrometer following the characteristic mass of ammonia at 15 a.m.u.

2.3. Catalytic tests

The catalytic tests were carried out in a fixed bed quartz tubular reactor (i.d. 20 mm, length, 400 mm), at atmospheric pressure, in the 340–420 °C temperature range. The feed consisted of a mixture

of C₃H₈/O₂/He/H₂O or C₃H₆/O₂/He/H₂O with molar ratios of 4/8/58/30 or 1.7/6.8/76.5/15, respectively. Reactant and products were analysed by gas chromatography using two packed columns: (i) molecular sieve 5 Å (3 m) and ii) Porapak Q (3 m). Blank runs showed no conversion in the temperature range studied [20].

3. Results and discussion

3.1. Characterization results

Table 1 shows the main characteristics of catalysts. It can be seen that alkali-doped catalysts activated at 600 °C presented catalyst surface areas lower than the corresponding catalysts activated at 500 °C. We must notice that the EDX microanalyses of undoped and doped samples indicated Mo/V/Sb/Alkali metal atomic ratios of 1/0.26/0.16/0 (undoped) and 1/0.26/0.16/0.002 (doped), independently of the final catalyst activation temperature.

Fig. 1 shows the powder XRD patterns of undoped and alkali-doped MoVSbO catalysts heat-treated at 500 (Fig. 1A) or 600 °C (Fig. 1B). Since the diffraction peaks at $2\theta = 6.6^\circ$, 7.8° , 8.9° , 10.7° , 22.2° , 27.1° and 29.2° correspond to a so-called M1 phase, (SbO)₂M₂₀O₅₆ (M = Mo and V) [11], and peaks observed at $2\theta = 22.3^\circ$, 28.2° , 36.2° , 45.4° and 50.0° can be assigned to (Sb₂O)₆O₁₈ (M = Mo and V) called M2 phase [11], it can be concluded that both (SbO)₂M₂₀O₅₆ and (Sb₂O)₆O₁₈, are mainly observed in the catalysts heat-treated at 500 °C. In addition, no appreciable differences were observed among them regardless of the alkali metal incorporated when the catalysts were heat-treated at 500 °C (Fig. 1A).

Important differences are observed, however, between catalysts activated at 500 °C and those activated at 600 °C (Fig. 1B). Thus, the relative intensity of diffraction peaks related to (Sb₂O)₆O₁₈ and (SbO)₂M₂₀O₅₆ phases decrease in the XRD patterns of samples heat-treated at 600 °C with the appearance of new diffraction peaks at $2\theta = 22.0^\circ$, 26.4° , 26.7° , 30.6° and 34.9° , which can be related to Sb₂Mo₁₀O₃₁ [JCPDS: 33–105]. This partial decomposition of M1 and M2 crystalline phases increases as follows: Cs-600 < K-600 < Na-600 < Li-600; while the formation of Sb₂Mo₁₀O₃₁ presents an opposite trend (Fig. 1B).

TPD of ammonia has been used in order to determine the acid characteristics of the undoped and alkali-doped catalysts. Table 1 shows the amount of adsorbed ammonia obtained in undoped and alkali-doped samples. It can be seen that the incorporation of alkali metals on the surface of a MoVSbO solid favours a drastic decrease in the NH₃ adsorption suggesting an important elimination of the acid sites present on the surface of a MoVSbO catalyst. We must indicate that, the TPD-NH₃ pattern of sample MVS6 shows a

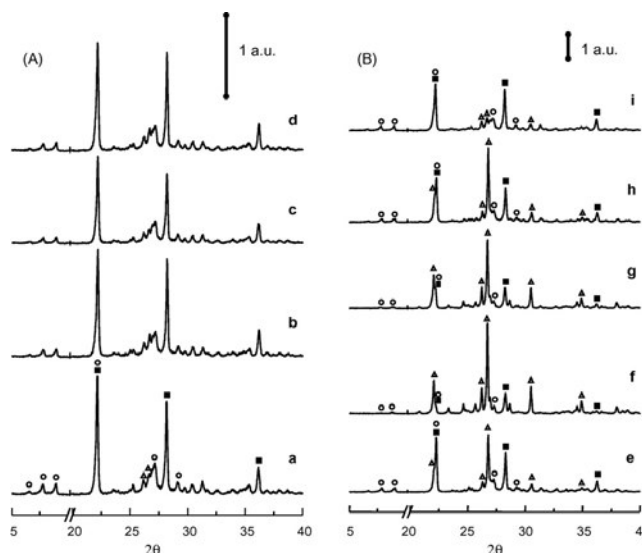


Fig. 1. XRD patterns of undoped and alkali MoVSb-doped catalysts activated at 500 °C (A) and 600 °C (B). Catalysts: (a) Un-500; (b) Li-500; (c) K-500; (d) Cs-500; (e) Un-600; (f) Li-600; (g) Na-600; (h) K-600; (i) Cs-600. Symbols: (○) $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$, (■) $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{18}$ and (Δ) $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$.

maximum observed at ca. 210 °C, indicating more acid strength than all the rest of catalysts which present no trend among them with a single peak centred at ca. 170–190 °C. These results are in good agreement to those previously reported from FTIR [20,22,23] or TPD [24] experiments of NH_3 of K-doped MoVSbO catalysts. However, no significant difference is observed among alkali-containing samples, regardless of the alkali metal added and/or the final catalyst activation temperature.

3.2. Propane and propylene oxidation on undoped and alkali-doped MoVSbO catalysts

Table 1 summarizes the catalytic results obtained during the oxidation of propane or propylene over the undoped and the alkali-doped MoVSbO catalysts. Acrylic acid, acetic acid, propylene, CO and CO_2 were the main reaction products from both hydrocarbons. Other oxygen-containing products as acrolein or acetone were also identified as minorities in propane oxidation. However, selectivity to acetone in the 10–25% range was observed during propylene oxidation over these catalysts.

In general, catalysts heat-treated at 500 °C are more active for either propane or propylene oxidation than those heat-treated at 600 °C (Table 1), being K-doped catalysts the more active ones. Moreover, while the conversion increases with the atomic number of the alkali metal added for catalysts heat-treated at 600 °C, an opposite trend can be observed in catalysts heat-treated at 500 °C. It must be indicated that no catalyst decay was observed on our catalysts after time on stream of 24 h regardless of both the heat-treatment temperature and alkali metal added.

Fig. 2 shows the variation of the selectivity to acrylic acid with the propane conversion obtained at 380 °C during the oxidation of propane over undoped and alkali-doped catalysts. An improvement in the selectivity to acrylic acid is observed in alkali-doped

catalyst although this effect depends on the catalyst activation temperature and/or the nature of the alkali metal added. In this way, the selectivity to acrylic acid decreases as follows: K-600 > Na-600 > Cs-600 > Li-600 \approx K-500 > Li-500 > Cs-500 > Un-500, Un-600, MVS6, concluding that the selectivity to acrylic acid on catalysts activated at 600 °C (Fig. 2b) is higher than on those activated at 500 °C (Fig. 2a). On the other hand, these results indicate that acrylic acid is a secondary unstable reaction product, presenting the highest selectivity to acrylic acid at propane conversions of ca. 20–30%.

Fig. 3 shows the variation of the selectivity to acrylic acid with the propylene conversion obtained during the oxidation of propylene at 380 °C. Acrylic acid can be considered in this case as a primary and unstable reaction product. The selectivity to acrylic acid depends on the alkali metal added and the final activation temperature, following a similar trend than that observed for propane oxidation. Nevertheless, the selectivity to acrylic acid from propylene was higher than from propane (see Figs. 2 and 3).

We must indicate that the selectivity to acetic acid (from propane) or acetic and acetone (from propylene) presented an opposite trend to that of the selectivity to acrylic acid, resulting to be the undoped catalysts the most selective to acetic acid. This is in agreement to previous results obtained over K-doped MoVSbO catalysts, which is related to the presence of more or less acid sites on the surface of the catalysts [19,20,24]. A similar behaviour was also observed during the olefin oxidation over Mo-based catalysts [25,26].

3.3. On the role of the presence of alkali metal on the surface of MoVSbO catalysts

It is known that alkali metals influence the catalytic behaviour of Mo-based catalysts [27–33]. Akimoto and Echigoya [27]

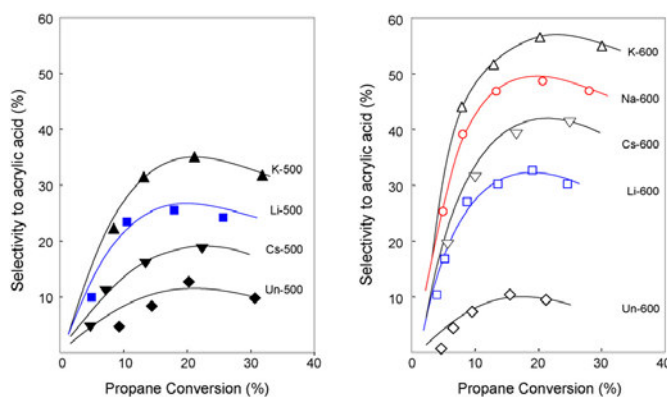


Fig. 2. Variation of the selectivity to acrylic acid with propane conversion obtained during the oxidation of propane over undoped and alkali-doped MoVSBDO catalysts activated at 500 °C (full) or 600 °C (empty). Symbols: Undoped (◆ and ◇); Li- (■ and □); Na- (● and ○); K- (▲ and △); Cs-doped catalysts (▼ and ▽). Experimental conditions: reaction temperature = 380 °C. Feed detailed in text.

proposed two effects of the addition of alkali metal ions on molybdenum oxide catalysts for propylene oxidation: (i) the effect of the electronegativity on the reactivity of $\text{Mo}=\text{O}$ double bonds and (ii) the formation of inactive compounds by acid–base reaction.

In addition, it has been proposed [28] that alkali metal ions could not only affect the transformation of propylene over MoO_x catalysts, but also change the interaction of the catalyst with propane, altering propane activation step. Thus, in the case of oxidative dehydrogenation of propane, it has been proposed that the catalytic activity on alkali-doped Mo-based catalysts decreases when increasing the basicity of alkali oxide, while the selectivity to propylene shows and opposite trend [29]. This effect has been explained by the modification of the weaker Lewis acidity of Mo^{6+} cations by the presence of strongly basic alkali oxide species.

Maybe, these aspects should be considered to explain the catalytic activity variation in our case depending on the alkali metal added and the final activation temperature of catalysts, along with other factors that are going to be discussed.

Fig. 4 shows comparatively the variation of the specific catalytic activity obtained during the oxidation of propane (Fig. 4a) or propylene (Fig. 4b) at 380 °C over alkali metal-doped catalysts. In general, no important differences in the specific catalytic activity between undoped and alkali metal-doped samples can be concluded, except in the case of propane oxidation over catalysts activated at 600 °C in which the specific catalytic activity increases with the atomic number of the alkali metal added. This catalytic activity trend can be explained by considering the partial destruction of crystalline phases, as observed by XRD (Fig. 1). In fact, a partial decomposition of M1 and M2 (favouring the

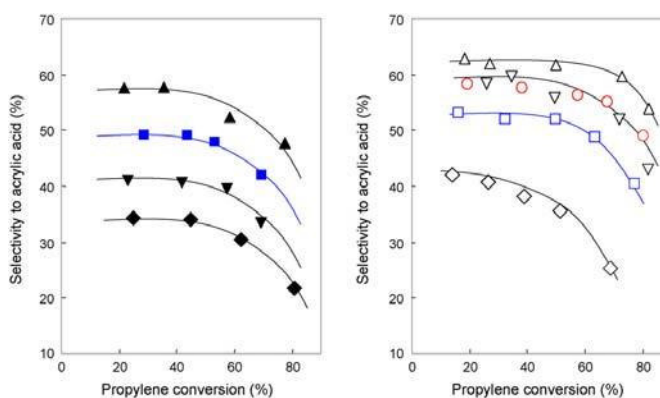


Fig. 3. Variation of the selectivity to acrylic acid with propylene conversion obtained during the oxidation of propylene over undoped and alkali-doped MoVSBDO catalysts activated at 500 °C (full) or 600 °C (empty). Symbols: Undoped (◆ and ◇); Li- (■ and □); Na- (● and ○); K- (▲ and △); Cs-doped catalysts (▼ and ▽). Experimental conditions: reaction temperature = 380 °C. Feed detailed in text.

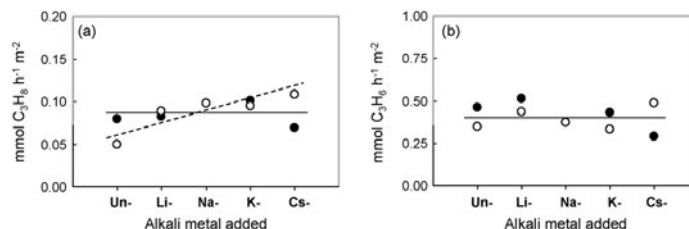


Fig. 4. Variation of specific catalytic activity (in $\text{mmol C}_3\text{H}_8 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) for propane (a) or propylene (b) oxidation with the alkali metal added to the catalyst obtained during the oxidation of propane or propylene over catalysts heat-treated at 500 °C (●) or 600 °C (○). Reaction conditions: propane: $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He}/\text{H}_2 = 4/8/58/30$ ($W/F = 200 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol C}_3\text{H}_8^{-1}$). Propylene: $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{He}/\text{H}_2$ ($W/F = 75 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol C}_3\text{H}_6^{-1}$). Reaction temperature = 380 °C.

formation of $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$) is observed in catalysts heat-treated at 600 °C, this effect being more important in the undoped sample and less important in the case of K- and especially in Cs-containing samples. Since M1 is the active crystalline phase for propane oxidation [34,35], and $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ can be considered as inactive in propane oxidation, the higher or lower decomposition of M1 phase determines the lower or higher specific catalytic activity observed.

In the case of propylene oxidation (Fig. 4b), small differences in the specific catalytic activity between undoped and alkali metal-doped catalysts are apparently observed. In this case, the negative influence of the M1/M2 decomposition (in catalysts activated at 600 °C) on catalytic activity in propylene oxidation could be partially compensated by the formation of $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$, which is relatively active in partial propylene oxidation [35].

Accordingly, the different hydrocarbon conversions observed in Table 1 can be explained by the different surface areas and crystalline phases presented in the catalysts, the last strongly related to the alkali metal added.

Fig. 5 shows the variation of the selectivity to acrylic acid with the alkali metal added (for catalysts activated at 500 or 600 °C), at isoconversion conditions, obtained during the oxidation of propane (Fig. 5a) or propylene (Fig. 5b). A similar trend in the variation of selectivity to acrylic acid with the alkali metal added and/or the catalyst activation temperature is observed for propane and propylene oxidation, being the K-doped catalysts the more selective ones. On the other hand, an important improvement is also observed for catalysts heat-treated at 600 °C.

It is generally accepted that propylene is an intermediate in the selective oxidation of propane [1–24]. Our results confirm that the more important influence of the incorporation of alkali metal on the catalyst surface is the modification of the acrylic acid/acetic acid formation from propylene, indicating

that this will be a key factor in the development of selective catalysts.

The undoped catalysts present a poor selectivity to acrylic acid but they are relatively selective to acetic acid (from propane) or acetone and acetic acid (from propylene). This effect has been related to the presence of acid sites on the catalysts surface, which could favour the oxyhydrative scission of propylene (forming acetic acid) rather than the allylic oxidation of the olefin (forming acrylic acid) [19,20]. In this way, the incorporation of alkali metal on the catalyst surface favours a drastic elimination of acid sites (as concluded from the TPD- NH_3 results), improving both the formation of acrylic acid by an allylic mechanism and the elimination of the active sites for the oxidative scission. However, the catalytic performance strongly depends on the nature of the alkali metal added and the final activation temperature. For this reason, other factors must be involved in addition to the acid character of the catalysts.

However, these arguments cannot completely be used to explain the catalytic results obtained on Cs-containing samples in which $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ is not observed and both M1 and M2 crystalline phases remain stable after heat-treatment at 600 °C (Fig. 1, pattern i).

It has been reported that the Cs-containing M1-like phase, i.e. $\text{A}_{0.5}[\text{Mo}_{5-a-b}\text{V}_a\text{X}_b\text{O}_{14}]$ exhibits low catalytic activity in the direct propane oxidation [36]. According to these authors Cs^+ ions are mainly incorporated in the heptagonal channels of M1 phase blocking the active sites for propane oxidation. Thus, this effect could explain the low catalytic activity for propane oxidation over the catalyst activated at 500 °C.

In conclusion, the incorporation of alkali metals to Mo–V–Sb–O-mixed metal oxide catalysts favours an increase in the selectivity to acrylic acid (decreasing the formation of acetic acid) during the selective oxidation of both propane and

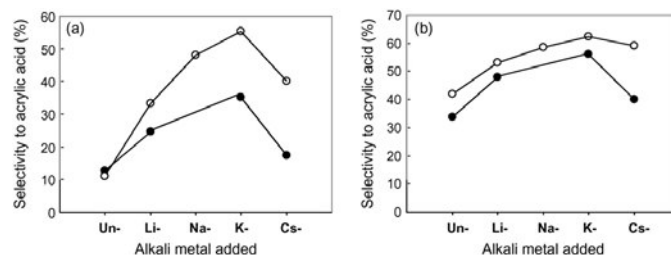


Fig. 5. Selectivity to acrylic acid obtained during the oxidation of propane (a) or propylene (b) over undoped or alkali-doped MoVSbO catalysts heat-treated at 500 °C (●) or 600 °C (○). Reaction conditions: reaction temperature = 380 °C; propane and propylene conversion = 20%, rest of reaction conditions in text.

propylene. This seems to be related to an important decrease in the number of acid sites on the catalyst surface, which favours a redox pathway (allylic oxidation) instead of an oxyhydrative scission on acid sites.

The different catalytic results achieved depending on the alkali metal added and catalyst activation temperature are not straightforward to explain. It is clear that for both kind of samples (activated at 500 or 600 °C), the incorporation of alkali metal has a promoter effect on selectivity to acrylic acid in a way that the lower the electronegativity of alkali metal added the higher is the selectivity to acrylic acid. Moreover, Cs-doped catalysts do not follow this trend, presenting lower selectivity to acrylic acid than expected. This could be related to the likely formation of Cs-containing M1 phase, which favours a partial elimination of active site for propane selective activation, as proposed by other authors [36].

On the other hand, for catalysts activated at 600 °C, two aspects must be considered a part of the changes over the redox active sites: (i) the modification of the catalyst surface area (which could depend on the alkali metal added) and (ii) the stability of crystalline phases during the catalyst activation. In this way, the stability of the phases during heat-treatment depends on the size of the incorporated cation, in a way that the higher the ionic radius the lower is the decomposition of both M1 and M2 phases into $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$. In the case of Cs-600 catalyst Cs^+ ions must be preferentially incorporated into the M1-phase framework heptagonal channels increasing its stability meanwhile $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ is hardly formed.

Considering all these aspects the optimal catalytic behaviour has been obtained on catalysts doped with elements with intermediate electronegativity, i.e. K and Na and heat-treated at 600 °C, presenting (K-600 catalyst) a selectivity to acrylic acid about 58% at propane conversion of 30% when working at 380 °C and a contact time, W/F , of $200 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{-1}$.

Acknowledgment

Financial support from DGICYT in Spain through Project CTQ2006-09358/BQU is gratefully acknowledged.

References

- [1] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiró, Catal. Rev. Sci. Eng. 38 (1996) 413.
- [2] T. Ushikubo, Catal. Today 78 (2003) 43.
- [3] J.M. López Nieto, Topics Catal. 41 (2006) 3.
- [4] M. Cimino, J.M.M. Millet, N. Ballarini, F. Cavani, C. Ciardelli, C. Ferrari, Catal. Today 91–92 (2004) 259.
- [5] M.O. Guerrero-Perez, J.M. Al-Saedi, V.V. Gulians, M.A. Bañares, Appl. Catal. A 260 (2004) 93.
- [6] J.S. Paul, J. Urschey, P.A. Jacobs, W.F. Maier, F. Verpoort, J. Catal. 220 (2003) 136.
- [7] T. Shishido, T. Konishi, I. Matsuura, Y. Wang, K. Takaki, K. Takehira, Catal. Today 71 (2001) 77.
- [8] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, T. Umezawa, K. Kimono, I. Sawaki, EP Patent 529,853 (1992).
- [9] M. Vaarkamp, T. Ushikubo, Appl. Catal. A 174 (1998) 99.
- [10] (a) H. Tsuji, Y. Koyasu, J. Am. Chem. Soc. 129 (2002) 5608.
(b) H. Tsuji, K. Oshima, Y. Koyasu, Chem. Mater. 15 (2003) 2112.
- [11] J.M.M. Millet, M. Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda, J.L. Dubois, Appl. Catal. A 244 (2003) 359.
- [12] (a) J.C. Vedrine, E.M. Novakova, E.G. Derouane, Catal. Today 81 (2003) 27.
(b) E.M. Novakova, J.C. Vedrine, E.G. Derouane, J. Catal. 211 (2002) 235.
- [13] J.N. Al-Saedi, V.V. Gulians, Appl. Catal. A 237 (2002) 111.
- [14] L. Chen, E.G. Derouane, J.C. Vedrine, Appl. Catal. A 270 (2004) 157.
- [15] V.V. Gulians, R. Bhandari, B. Swaminathan, V.K. Vasudevan, H.H. Brongersma, A. Knoester, A.M. Gaffney, S. Han, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24046.
- [16] O.F. Safonova, B. Deniau, J.M.M. Millet, J. Phys. Chem. B 100 (2006) 23962.
- [17] N. Watanabe, W. Ueda, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 607.
- [18] W. Ueda, K. Oshihara, Appl. Catal. A 200 (2000) 135.
- [19] P. Botella, P. Concepción, J.M. López Nieto, B. Solsona, Catal. Lett. 89 (2003) 249.
- [20] T. Blasco, P. Botella, P. Concepción, J.M. López Nieto, A. Martínez-Arias, C. Prieto, J. Catal. 228 (2004) 362.
- [21] P. Botella, A. Dejoz, J.M. López Nieto, P. Concepción, M.I. Vázquez, Appl. Catal. A 298 (2006) 16.
- [22] P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto, Appl. Catal. A 278 (2004) 45.
- [23] M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, Catal. Commun. 6 (2005) 215.
- [24] W. Ueda, Y. Endo, N. Watanabe, Topics Catal. 38 (2006) 261.
- [25] T. Seiyama, K. Nita, T. Mahehara, N. Yamazoe, Y. Takita, J. Catal. 49 (1977) 164.
- [26] S. Tan, Y. Moro-Oka, A. Ozaki, J. Catal. 17 (1970) 132.
- [27] M. Akimoto, E. Echigoya, J. Catal. 35 (1974) 278.
- [28] C. Martin, I. Martin, C. Mendizabal, V. Rives, Stud. Surf. Sci. Catal. 75 (1993) 1987.
- [29] R.B. Watson, U.S. Ozkan, J. Mol. Catal. A 194 (2003) 115.
- [30] K. Chen, S. Xie, A.T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 195 (2000) 244–252.
- [31] A.A. Lemomidou, L. Nalbandian, I.A. Vasalos, Catal. Today 61 (2000) 333.
- [32] A. Klisinska, A. Haras, K. Samson, M. Witko, B. Grzybowski, J. Mol. Catal. A 210 (2004) 87.
- [33] T. Blasco, J.M. López Nieto, Appl. Catal. A 157 (1997) 117.
- [34] M. Baca, M. Aouine, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, J. Catal. 233 (2005) 234.
- [35] M. Forissier, N.G. Ching Fai, M. Ganne, M. Tournoux, Bull. Soc. Chim. France 6 (1989) 745.
- [36] H. Hibst, F. Rosowski, G. Cox, Catal. Today 117 (2006) 234.

Selective Oxidation of Propane Over AMoVSbO Catalysts (A = Li, Na, K, Rb or Cs)

F. Ivars · B. Solsona · M. D. Soriano ·
J. M. López Nieto

Published online: 13 June 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract Alkali metal-containing Mo-V-Sb-O catalysts (AMoVSbO, with A = Li, Na, K, Rb or Cs), prepared hydrothermally and activated at 600 °C in N₂, have been characterized and tested for the selective oxidation of propane. Alkali-doped catalysts resulted to be more selective to acrylic acid and less selective to acetic acid than the corresponding alkali-free Mo-V-Sb-O catalyst. However, the nature of crystalline phases and the catalytic behaviour strongly depend on the alkali metal added. In this way, the catalytic activity decreases as follows: unpromoted > Li- ~ Na- ~ K- > Rb- > Cs-containing catalyst. However the selectivity to acrylic acid decreases in the order: K- > Rb- ~ Na- > unpromoted > Li- > Cs-containing catalyst. The role of the presence/absence of acid sites and cations on both the nature of crystalline phases and the catalytic performance will be discussed.

Keywords Propane oxidation · Acrylic acid · Acetic acid · Molybdenum · Vanadium · Antimony · Lithium · Sodium · Potassium · Rubidium · Caesium · Metal oxides

1 Introduction

Mo-V-Te-Nb mixed metal oxide catalysts have been shown as the most promising materials for the (amm)oxidation of propane to acrylonitrile [1, 2] or acrylic acid [2, 3] and in

the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene [4]. The use of Sb instead of Te leads to the synthesis of similar catalysts with crystalline phases, i.e. (Sb₂O)*M*₂₀O₅₆ and (Sb₂O)*M*₆O₁₉ (*M* = Mo, V) (the so-called M1 and M2 phases respectively) [5], similar to those observed in Te-containing solids. However, and although Sb-containing catalysts are active and selective in the (amm)oxidation of propane [6–13] and in the ODH of ethane [14], they generally present a selectivity to partial oxidation products lower than those obtained over the corresponding Te-containing catalyst [1–4, 13, 15–18].

The incorporation of potassium to Sb-containing catalysts improve both activity and selectivity [8, 9, 19], probably as a consequence of the disappearance of Brønsted acid sites on the catalyst surface when potassium is incorporated [19]. These results are in the same way to those observed between Nb-free and Nb-containing Mo-V-Te(Sb)-O catalysts, in which the incorporation of niobium favours the disappearance of Brønsted acid sites [20, 21].

On the other hand, the positive effect of the potassium incorporation on Mo-V-Sb-O seems to be effective if potassium is added on the surface of a heat-treated solid [8, 9] or if it is incorporated in the synthesis gel used for the hydrothermal synthesis [19]. So, apparently, potassium seems to be incorporated in the framework of the mixed metal oxides.

In this paper, alkali metal-containing mixed oxides catalysts, i.e. AMoVSbO (A = Li, Na, K, Rb or Cs), have been prepared hydrothermally and heat-treated at 600 °C for 2 h in N₂. They have been characterized by several physico-chemical techniques and tested in the selective oxidation of both propane and propylene. It will be demonstrated that the ionic radii of the alkali metal has a strong influence on both the nature and stability of crystalline phases and their catalytic behaviour.

F. Ivars · B. Solsona · M. D. Soriano · J. M. López Nieto (✉)
Instituto Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda Los Naranjos
s/n, 46022 Valencia, Spain
e-mail: jmlopez@itq.upv.es

B. Solsona
Dep. Ingeniería Química, Universidad de Valencia, 46100
Valencia, Spain

2 Experimental

2.1 Catalyst Preparation

Alkali-containing Mo-V-Sb-O mixed metal oxide catalysts, i.e. AMoVSb ($A = \text{Li, Na, K, Rb or Cs}$) have been prepared by a hydrothermal method from a gel with ammonium heptamolybdate, vanadyl sulphate, antimony sulphate, and alkali metal carbonate water with a Mo/V/Sb/A ($A = \text{Li, Na, K, Rb or Cs}$) atomic ratio of 1/0.18/0.15/a ($a = 0$ to 0.08). The gel obtained was introduced in a Teflon-line stainless steel autoclave at 175 °C for 48 h. The resulting mixture was filtered, washed and dried at 100 °C for 12 h. Finally, the solid was heat-treated at 600 °C for 2 h in N_2 flowing [14]. These samples will be called as **SV-Aa** in which **A** is the alkali metal (Li, Na, K, Rb, Cs) and **a** is 2, 4 or 8 (for A/Mo atomic ratios in gel of 0.02, 0.04 and 0.08, respectively).

The alkali-free sample was prepared following the same procedure except that no alkali compound was added in the synthesis gel [8, 9]. The heat-treated sample will be named as **SV12**. The characteristics of catalysts are shown in Table 1.

2.2 Catalysts Characterization

BET specific surface areas were measured on a Micromeritics TriStar 3000 instrument, with adsorption of N_2 at 77.300 K.

X-ray diffraction patterns (XRD) were collected using a Philips X'Pert diffractometer equipped with a graphite monochromator, operating at 40 kV and 45 mA and employing nickel-filtered CuK_α radiation ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$).

Infrared spectra were obtained at room temperature in the 300–3,900 cm^{-1} region with a Nicolet 710 FTIR spectrometer. The pellets were prepared with 20 mg of sample mixed with 100 mg of dry KBr and pressed into a disk.

Temperature programmed desorption of ammonia (TPD) experiments were carried out on a TPD/2900 apparatus

from Micromeritics. 0.30 g of sample were pre-treated in an Ar stream at 450 °C for 1 h. Ammonia was chemisorbed by pulses at 100 °C until equilibrium is reached. Then, the sample is fluxed with He stream for 15 minutes, prior to increase the temperature up to 500 °C in a helium stream of 100 ml min^{-1} and using a heating rate of 10 °C min^{-1} . The NH_3 desorption was monitored with a thermal conductivity detector (TCD) and a mass-spectrometer.

2.3 Catalytic Tests

The catalytic test has been carried out in a fixed bed quartz tubular reactor (i.d. 20 mm, length, 400 mm), at atmospheric pressure, in the 340–420 °C temperature range. The weight of catalyst, diluted with silicon carbide in order to keep a constant volume in the catalytic bed, was varied in order to achieve different contact times. The feed consisted in a mixture of $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ with molar ratios of 4/8/58/30 and a total flow of 50 ml min^{-1} . Reactant and products were analysed by gas online chromatography using two packed columns: (i) Molecular sieve 5A (2.5 m) and (ii) Porapak Q (3 m). Blank runs showed no conversion in the temperature range studied [9].

3 Results

3.1 Oxidation of Propane Over AMoVSbO

($A = \text{Li, Na, K, Rb or Cs}$)

Figure 1 shows the variation of the propane conversion determined at 380 °C and a contact time, W/F, of 400 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{-1}$) and the variation of the selectivity to acrylic acid (determined at 380 °C and a propane conversion of 20%) with the K/Mo atomic ratio in the synthesis gel of K-containing MoVSbO catalysts during the propane. It can be seen, that the propane conversion decreases when increasing the K/Mo ratio in the synthesis gel. Moreover,

Table 1 Characteristics of AMoVSbO ($A = \text{Li, Na, K, Rb or Cs}$) catalysts

Sample	A/Mo atomic ratio in gel ^a	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Crystalline phases ^b	TPD- NH_3	
				NH_3 -adsorbed (ml g^{-1})	T_{Max} (°C)
SV12	0	14.0	M1, M2	7.83	225
SV-K1	0.01	nd	M1, M2	nd	nd
SV-K2	0.02	7.6	M1, M2	1.71	190
SV-K4	0.04	8.6	M1, M2	1.97	190
SV-K8	0.08	nd	M1, M2, SB2	nd	nd
SV-Li4	0.04	8.5	M1, M2, SB2	1.69	185
SV-Na4	0.04	8.2	M1, M2, SB2	2.50	175
SV-Rb4	0.04	nd	M1, M2, MoO ₃	nd	nd
SV-Cs4	0.04	7.5	M1, M2	0.74	183

^a Alkali/molybdenum (A/Mo) atomic ratio in gel

^b Determined by XRD:
M1 = $(\text{Sb}_2\text{O})_3\text{Mo}_2\text{O}_{56}$;
M2 = $(\text{Sb}_2\text{O})_3\text{Mo}_6\text{O}_{159}$ ($M = \text{Mo, V}$); SB2 = $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$;
MoO₃ = orthorhombic and hexagonal

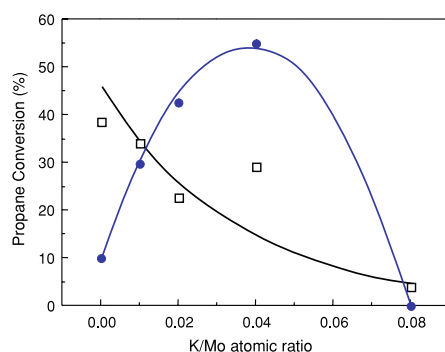


Fig. 1 Variation of both propane conversion (\square) and the selectivity to acrylic acid (\bullet) obtained during the propane oxidation over K-containing MoVSbO catalysts with different K/Mo ratios, i.e. 0, 0.02, 0.04 and 0.08 molar. Propane conversion obtained at 380 °C and a contact time of 400 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}_{\text{C}_3}^{-1}$, while the selectivity to acrylic acid has been obtained at 380 °C and a propane conversion of 20%

the selectivity to acrylic acid at isoconversion conditions increases initially with the K-content in the synthesis gel, presenting a maximum in the selectivity to acrylic acid for the catalysts prepared with a K/Mo ratio of 0.04 molar. Then, the sample prepared with a higher K-content loses drastically both the catalytic activity and the selectivity to acrylic acid.

We must indicate that this trend is in good agreement to previously reported results [9, 19], although in our case the better selectivity to acrylic acid is observed for K/Mo ratios in the synthesis gel lower than those reported by Ueda et al. (with an atomic ratio Mo/V/Sb/K of 6/2/1/1.3) [19] and higher than those reported by Blasco et al. [9] (with an atomic ratio Mo/V/Sb/K of 1/0.18/0.15/0.005). However, some differences in the chemical composition of catalysts [19] or the different procedure in the incorporation of K [9]

can explain the different potassium content needed to prepare the most selective catalysts.

Table 2 presents comparatively the catalytic results obtained during the oxidation of propane at 400 °C over AMoVSb ($A = \text{Li, Na, K, Rb or Cs}$) catalysts, prepared with an A/Mo atomic ratio in the synthesis gel of 0.04. For comparison the catalytic results of the alkali-free catalyst are also included. Acrylic acid, acetic acid, propylene, CO and CO_2 were the main reaction products, although others as acrolein, acetaldehyde and acetone were also identified as minorities. The results of Table 2 suggest changes in the selectivity to carboxylic acid depending on the alkali metal added. Also it is important to indicate that, the relatively high acetic acid to acrylic acid ratio observed during the propane oxidation over the alkali-free sample changes drastically with the incorporation of the alkali metal to the catalyst. In addition, an important reduction of the formation of CO and CO_2 is also observed, whose selectivities follow an opposite trend to that observed for the selectivity to acrylic acid. Thus each alkali metal incorporated to a MoVSbO catalyst has a different influence on the catalytic performance of this catalyst.

Figure 2 presents the variation of the catalytic activity (Fig. 2a) and the selectivity to acrylic acid at propane conversion of 25 % (Fig. 2b) for the propane oxidation over AMoVSbO catalysts prepared hydrothermally from gels with an Alkali/Mo ratio of 0.04 molar. It can be seen that the catalytic activity decreases according the following trend (Fig. 2a): $\text{SV12} > \text{SV-Li4} \approx \text{SV-Na4} \approx \text{SV-K4} > \text{SV-Rb4} > \text{SV-Cs4}$. Moreover, the selectivity to acrylic acid at 380 °C at isoconversion conditions of propane decreases as follows: $\text{SV-K4} > \text{SV-Rb4} \approx \text{SV-Na4} > \text{SV12} > \text{SV-Li4} > \text{SV-Cs4}$.

Figure 3 plots the variation of the selectivity to acrylic acid with propane conversion obtained during the propane oxidation over AMoVSbO catalysts (with an A/Mo ratio of 0.04 molar). It can be seen that both the formation and the decomposition of acrylic acid depends strongly on the

Table 2 Oxidation of propane over AMoVSb ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) catalysts^a

Catalyst	Conv. (%) ^b	Selectivity (%) ^c					
		Acrylic acid	Propene	Acetic acid	Acetone	CO	CO_2
SV12	51	4	4	12	1	36	44
SV-Li4	35	5	7	7	1	39	41
SV-Na4	37	21	1	8	7	31	33
SV-K4	39	45	7	4	1	21	22
SV-Rb4	18	27	20	3	1	24	24
SV-Cs4	11	t	33	0	1	33	34

^a At a reaction temperature of 400 °C and contact time, W/F, of 400 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}_{\text{C}_3}^{-1}$. (Feed detailed in text)

^b Propane conversion in %

^c Acetaldehyde and acrolein were observed in some experiments although with selectivity lower than 0.2%. t = traces

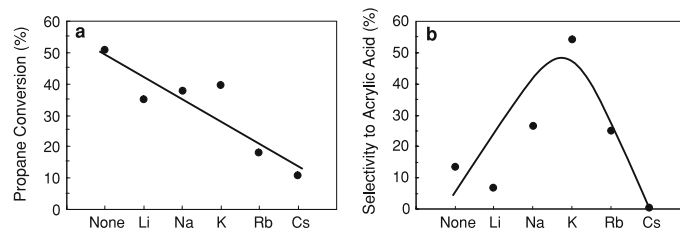


Fig. 2 Variation of the catalytic activity at 400 °C and a contact time of 400 g_{cat} h mol_{C₃}⁻¹ (a) and variation of the selectivity to acrylic acid at 380 °C and a propane conversion of 25% (b) with the alkali

metal added to the catalyst obtained during the oxidation of propane over AMoVSbO catalysts (A = none, Li, Na, K, Rb or Cs) with a A/Mo atomic ratio of 0.04 in the synthesis gel

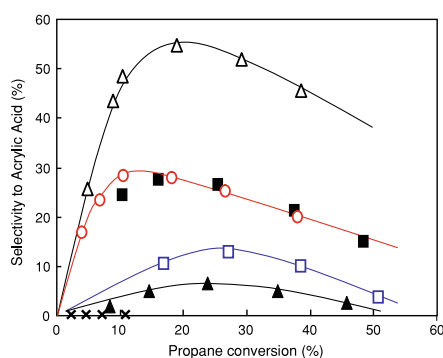


Fig. 3 Variation of the selectivity to acrylic acid with propane conversion during the oxidation of propane at 380 °C over AMoVSbO catalysts (A = none, Li, Na, K, Rb or Cs) prepared from gels with an A/Mo atomic ratio of 0.04: alkali-free (□), Li- (▲), Na- (■), K- (Δ), Rb- (○) and Cs-containing (x) catalyst

alkali metal added. In this way, K-containing catalyst seems to be the most selective one for propane oxidation to acrylic acid. In the same way, Na- and Rb-containing catalysts present higher formation of acrylic acid than that observed for the alkali-free samples. However, both catalysts show selectivity to acrylic acid at high propane conversion lower than that observed in the K-containing one. This suggests that in both (SV-Na4 and SV-Rb4) the decomposition of acrylic acid is higher than over SV-K4. On the other hand, the insertion of Li or Cs to the catalyst have a negative effect on the selectivity to acrylic acid, being this selectivity lower, in both cases, than that for the alkali-free sample.

3.2 Characterization Results

Figure 4 shows the Powder XRD patterns of AMoVSbO catalysts (A = none, Li, Na, K, Rb or Cs; A/Mo ratio of

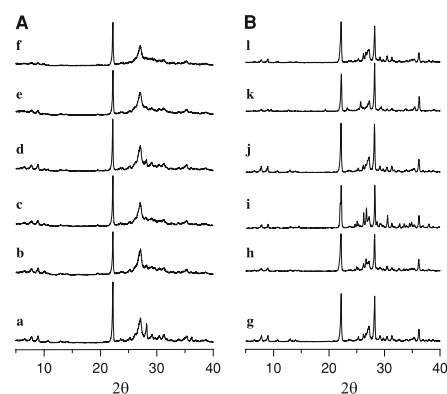


Fig. 4 XRD patterns of alkali-free and alkali-containing MoVSbO mixed oxides before (a) and after calcination (b): SV12, (a, g); SV-Li4, (b, h); SV-Na4, (c, i); SV-K4, (d, j); SV-Rb4, (e, k); SV-Cs4, (f, l)

0.04 molar, in the synthesis gel) before (Fig. 4A) and after heat-treatment at 600 °C in N₂ (Fig. 4B). For comparison, XRD patterns of the corresponding alkali-free catalyst before and after heat-treatment are also included (Fig. 4, patterns a and g, respectively). The XRD patterns of as-synthesized samples show diffraction peaks at $2\theta = 6.6, 7.8, 8.9, 10.7, 22.2,$ and 27.1° (Fig. 4A), which indicates the formation of the so-called M1 phase, i.e. (Sb₂O)₆M₂₀O₅₆ (M = Mo and V) [5]. After heat-treatment (Fig. 4B), the appearance of new diffraction peaks at $2\theta = 22.3, 28.2, 36.2, 45.4$ and 50.0° , related to the M2 phase, i.e. (Sb₂O)₆M₆O₁₉ (M = Mo and V) [5], suggests a partial decomposition of M1 during heat-treatment. In addition to these, other peaks with low intensity at $2\theta = 22.0, 26.4, 26.7$ and 30.6° , related to Sb₂Mo₁₀O₃₁ [JCPDS: 33-105], can be clearly seen in the XRD patterns of Li- and Na-containing samples (Fig. 4B, patterns h and i,

respectively). We must inform that $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ was also observed in higher amounts for alkali-containing catalysts with an A/Mo ratio of 0.08 (when A = Li, Na or K) (patterns not shown), however the presence of MoO_3 [JCPDS: 5-508], as minority, cannot be ruled out in the sample with alkali/Mo ratio higher than 0.04 (when using Li, Na or K).

In the case of the Rb-containing sample, the SV-Rb4 XRD pattern shows in addition to M1 and M2 as main phases, the minority presence of orthorhombic MoO_3 and new diffraction peaks at $2\theta = 9.6, 19.4, 25.7, 29.4$ and 35.5° , corresponding to hexagonal MoO_3 . These new diffraction peaks do not appear in the Li-, Na- Cs- or K-containing samples. We can indicate that the intensity of these new diffraction peaks increased when increasing the Rb/Mo ratio in the catalyst (patterns not shown).

In the case of Cs-containing sample, M1 phase was mainly observed. In addition we must indicate that in a different trend to that observed with other alkali metals, the formation of M1 phases in Cs-containing samples is mainly favoured in catalysts with Cs/Mo ratio of 0.08, suggesting a high stability of M1 phase in the presence of Cs ions.

The IR spectra of alkali-containing Mo-V-Sb-O catalysts are shown in Figure 5. These spectra show the presence of bands at 919, 867, 806, 715, 650, 600, 550 and 460 cm^{-1} . Bands at 905, 875, 825 and 575 cm^{-1} have been related to Mo_5O_{14} [22] or $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ -containing phases [23], while bands at 925, 721, 580 and 450 cm^{-1} have been observed for $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ ($M = \text{Mo}, \text{V}$) phase [24]. Accordingly, the spectra of Fig. 5 can be related to the main presence of $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ and $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{19}$,

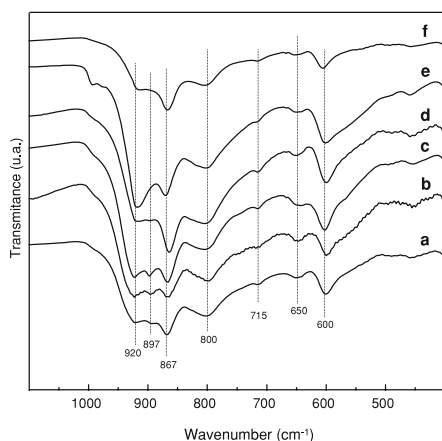


Fig. 5 FTIR spectra of alkali-free and alkali-containing MoVSbO mixed oxides catalysts: (a) SV12; (b) SV-Li4; (c) SV-Na4; (d) SV-K4; (e) SV-Rb4; (f) SV-Cs4

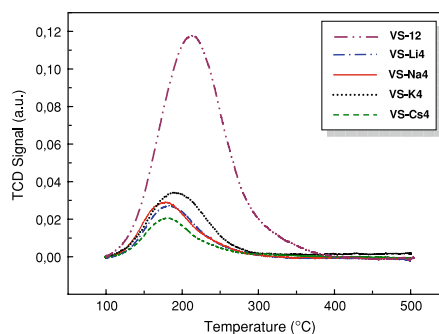


Fig. 6 TPD- NH_3 patterns alkali-free and alkali-containing MoVSbO mixed oxides catalysts

($M = \text{Mo}, \text{V}$) in agreement to XRD patterns. On the other hand, a band at $\text{ca. } 897\text{ cm}^{-1}$ have been only observed in Li-, Na- and K-containing samples. Bands at 843, 740 and 553 cm^{-1} have been related to $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ [6]. Thus, the band at 897 and the broad bands at $\text{ca. } 750$ and 540 cm^{-1} can be related to the existence of $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ -like phase in agreement to XRD results.

TPD- NH_3 patterns obtained over alkali-containing catalysts are presented in Fig. 6, while the results of NH_3 -adsorption on the catalyst surface are comparatively presented in Table 1. For comparison, the results obtained over the alkali-free sample have also been presented. It can be seen that the alkali-free sample presents a number of acid sites higher than the alkali-containing samples. This suggests that most of the acid sites disappear mainly with the incorporation of the alkali metal to the catalyst. However, no apparent differences among alkali-containing samples can be concluded. This is in agreement to previous results of IR spectra of ammonia adsorbed on K-free and K-containing MoVSbO, in which an important number of both Lewis but especially of Brönsted acid sites are eliminated after the incorporation of K ions on the catalyst surface [9].

We must indicate that the comparison between bulk and XPS analysis of this type of catalysts suggests that the incorporation of alkali metal occurs not only on the catalyst surface [25]. In fact, an important enrichment of the alkali metal on the surface of the catalysts has not been observed. Nevertheless, the final amount of alkali metal incorporated to the catalysts when it is added on the synthesis gel has been higher than that incorporated when the alkali metal was directly impregnated on the catalyst surface [9]. Accordingly, it can be concluded that the alkali metal in these catalysts can also be incorporated in the framework of the catalyst.

4 Discussion

4.1 Catalytic Performance in Propane Oxidation of Alkali-Containing Mo-V-Sb-O Catalysts

According to the results of Fig. 1, and in agreement to the TPD-NH₃ results (Table 1), the incorporation of potassium in the synthesis gel permits both the elimination of acid sites in a Mo-V-Sb-O catalyst and the improvement in the selectivity to acrylic acid. This is in agreement to previous results on K-doped catalysts [9].

Now, the catalytic results of Figs. 2a and 3 suggest that the catalytic activity of alkali-containing catalysts decreases when increasing the ionic radii of the alkali metal incorporated. This trend is in general in good agreement to previous results reported for the oxidative dehydrogenation of propane on V- [26] and Mo-based catalysts [27, 28]. Iglesia et al. [27], studying the alkali effects on molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane, observed that the catalytic activity decreased with increasing the basicity of alkali oxide, while the selectivity to propylene shows and opposite trend. According to these authors, the presence of an alkali metal did not affect the structure of MoO_x domains but decreases the initial reducibility of MoO_x sites. In addition, they proposed that the better catalytic performance is related to the modification of the weaker Lewis acidity of Mo⁶⁺ cations by the presence of strongly basic alkali oxide species.

Although this aspect is probably involved in the catalytic activity of our catalysts, the selectivity to acrylic acid shows a different trend depending on the alkali metal added, being Na-, K- and Rb-containing samples the most selective ones (Figs. 2b and 3). Since no apparent differences in the TPD-NH₃ results have been observed among these catalysts (Fig. 6), it can be concluded that other factors in addition to those reported for propane ODH catalysts are also involved in their catalytic performances. In this way, two aspects should also be considered: (i) the sites in the framework of the catalyst in which the alkali metal could be incorporated, and (ii) the nature and stability of the crystalline phases depending on the alkali metal added.

4.2 The Importance of the Size of the Alkali Metal

The lower catalytic activity but also the very low selectivity to acrylic acid observed on the Cs-containing sample could also be related to the sites in which the Cs is incorporated in the framework of the catalyst. In fact, several Cs-containing compounds with a crystalline structure similar to that of M1 have been previously reported. This is the case of Cs_{0.5}[Nb_{2.5}W_{2.5}O₁₄] [29] or Cs_{0.5}[Mo_{5-a-b}V_aX_bO_{~14}] (with X = W, Te, Sb) [30]. In both cases, Cs ions are occupying heptagonal channels, probably

stabilizing the M1-like phases. The fact that Cs_{0.5}[Mo_{5-a-b}V_aX_bO_{~14}] materials are active and selective in propylene oxidation but inactive in propane oxidation suggest that the active sites for propane oxidation, which are drastically inactivated by the incorporation of Cs, could be related to atoms forming the heptagonal channels of M1 phase.

The role of heptagonal channels in the selective activation of propane has been recently proposed for Te₂M₂₀O₅₇-based catalysts (M = Mo, V, Nb) [15, 31, 32]. Thus, catalysts showing Te₂M₂₀O₅₇ phase with Te/M ratios below 0.1, which implies empty heptagonal tunnels and partially occupied hexagonal tunnels, resulted to be the most active and selective catalysts. However, catalysts showing Te₂M₂₀O₅₇ phase with Te/M ratios higher than 0.1, in which a portion of the heptagonal cavities could be occupied by tellurium [32], resulted to be less active and selective catalysts.

At this point, we must indicate that no crystalline compounds with a M1-type structure have been described at the moment with alkali metals other than Cs. This could be related to the higher atomic radii of this element which could favour its selective incorporation in the heptagonal channels.

The importance of the size of cations in the synthesis of different Mo- or W-based bronzes have been described extensively, suggesting that hexagonal molybdates are more or less stabilized by the presence of monovalent cations depending on their ionic size [33–37]. In this way, it is known that the nature and stability of alkali molybdenum bronzes, some of them presenting hexagonal channels as in M2 phase, strongly depends on both the composition and the alkali metal: (i) blue bronze, A_{0.3}MoO₃ with A = K, Rb, or Cs [34]; (ii) red bronze, A_{0.33}MoO₃, with A = Li, K, Rb and Cs [35]; and (iii) purple A_{0.9}Mo₆O₁₇ with A = Li, Na, and K [36]. Thomas and McCarron investigated the chemistry of layered molybdenum bronzes with alkali metals as the guest cations [37]. They observed that large cations as Rb or Cs appear to reside in the eight-fold coordination sites formed by the eclipsed terminal oxygens of adjacent MoO₃ layers. Smaller cations as Li or Na occupy four-fold sites with respect to eclipsed layer oxygens, meanwhile potassium cations were found in both sites depending on the preparation conditions and structure [37]. In addition, it has been observed that hydrated bronzes of Cs, with a larger ionic radius, showed hydration behaviour different to the one of the bronzes of other alkali metals [38].

Accordingly, the orthorhombic M1 phase, isostructural of Cs_{0.7}(NbW)₅O₁₄ [29], seems to be favoured by the presence of Cs ions. Moreover, the formation of pseudo hexagonal M2 phase but also the Sb₂Mo₁₀O₃₁, presenting only hexagonal channels, could be favoured by the presence of alkali metals with lower ionic radii.

Li cations could favour the destruction of Brønsted acid sites, in agreement to TPD-NH₃ results. Nevertheless, SV-Li4 presents selectivity to acetic acid and acrylic acid lower than that of the alkali-free sample with higher formation of carbon oxides. This fact is not straightforward to explain if we consider that Li⁺ cannot occupy the hexagonal channels (due to its small cation size) leading to other framework hollows where due to its nature and electro-negativity favours the total oxidation in Lewis sites [20].

On the other hand, and according to XRD results of samples with different alkali/Mo ratio in the synthesis gel, the stability of the M1 phase in the presence of Na, K and Rb, seems to be intermediate between Li and Cs ions. It is unknown if they can be incorporated in the heptagonal channels, but they apparently stabilize the M1 phase, at least for alkali/Mo ratios lower than 0.08 molar in synthesis gel. Since the decomposition to Sb₂Mo₁₀O₃₁ is mainly observed at alkali/Mo ratios in gel of 0.08 except in Caesium case.

Finally, the low selectivity to acetic acid observed in alkali-containing catalysts confirms the results obtained previously over K-doped catalysts [8, 9]; the elimination of acid sites on the catalyst surface (which also occurs in our case) facilitates the redox mechanism rather than the acid mechanism favouring the selective formation of acrylic acid. In fact, a low acetic acid to acrylic acid ratio is observed over all the alkali-containing catalysts independently of their higher or lower selectivity to acrylic acid, and therefore the selectivity to acrylic acid is maximum for Na, K and Rb-containing catalysts and lower in the case of Li- and Cs-containing samples.

In conclusion, alkali metal-containing Mo-V-Sb-O catalysts (AMoVSbO, with A = Li, Na, K, Rb or Cs, and an A/Mo atomic ratio from 0 to 0.08) have been prepared by a hydrothermal method and then heat-treated at 600 °C in N₂. The specific catalytic performance strongly depends on the characteristics of the incorporated alkali metal. Thus, the catalytic activity during the selective propane oxidation decreases when increasing the ionic radii of the alkali metal added. However, the selectivity to acrylic acid at isoconversion conditions shows a maximum for Na-, K-, and Rb-containing samples. The catalysts characterization results suggest that the stability of the M1 phase (mainly observed in these catalysts) could depend on the alkali added, but it seems to increase with the ionic radii of alkali metal. Nevertheless, the selectivity to acrylic acid can be related to the presence of M1 phase with empty heptagonal channels. Accordingly, there are probably two kinds of additional effects on our catalysts when incorporating the alkali metal: i) the formation of inactive compound by the incorporation of alkali metal, and ii) the effect of the electronegativity on the reactivity of active sites. In the first case, it is clear that the partial destruction of M1 phase is

favoured on samples containing low ionic radii alkali metals. In addition, although the incorporation of high ionic radii alkali metals in the heptagonal channels (as occurs in the case of Cs) stabilizes M1 phase there can be a negative effect since it could block active sites of M1 phase, as suggested previously [32]. However, since both negative aspects are less favoured in samples containing alkali metals with intermediate ionic radii, i.e. Na, K or Rb, they represent interesting promoters to improve the catalytic behaviour of Mo-V-Sb-O catalysts.

Acknowledgment Financial support from DGICYT in Spain through Project CTQ2006-09358/BQU is gratefully acknowledged.

References

1. (a) Ushikubo T, Nakamura H, Koyasu Y, Wajiki S, US Patent 5,380,933 (1995); EP 0,608,838 B1 (1997); (b) Ushikubo T, Oshima K, Kayou A, Hatano M (1997) *Stud Surf Sci Catal* 112: 473
2. (a) Ushikubo T (2003) *Catal Today* 78:79; (b) Holmberg J, Grasselli RK, Andersson A (2004) *Applied Catal A Gen* 270:121; (c) Lin MM (2003) *Appl Catal A Gen* 250:305
3. a) Ushikubo T, Oshima K, Kayou A, Umezawa T, Kimono K, Sawaki I (1992) EP Patent 529,853; (b) Ushikubo T, Nakamura H, Koyasu Y, Wajiki S (1994) EP Patent 608,838
4. (a) López Nieto JM, Botella P, Vázquez MI, Dejoz A (2002) *Chem Commun* 1906 (b) Botella P, García-González E, Dejoz A, López Nieto JM, Vázquez MI, González-Calbet J (2004) *J Catal* 225:428
5. Millet JMM, Baca M, Pigamo A, Vitry D, Ueda W, Dubois JL (2003) *Appl Catal A Gen* 244:359
6. (a) Novakova EM, Vedrine JC, Derouane EG (2002) *J Catal* 211:235; (b) Vedrine JC, Novakova EM, Derouane EG (2003) *Catal Today* 81:27
7. Al-Saedi JN, Gulians VV (2002) *Appl Catal A Gen* 237:111
8. Botella P, Concepción P, López Nieto JM, Solsona B (2003) *Catal Lett* 89:249
9. Blasco T, Botella P, Concepción P, López Nieto JM, Martínez-Arias A, Prieto C (2004) *J Catal* 228:362
10. Baca M, Millet JM (2005) *Appl Catal A* 279:67
11. (a) Ueda W, Oshihara K, Vitry D, Hisano T, Kayashima Y (2002) *Catal Survey Jpn* 6:33. (b) Watanabe N, Ueda W (2006) *Ind Eng Chem Res* 45:607
12. Safonova OV, Deniau B, Millet JMM (2006) *J Phys Chem* 110B:23962
13. (a) Tsuji H, Koyasu Y (2002) *J Am Chem Soc* 129:5608; (b) Tsuji H, Oshima K, Koyasu Y (2003) *Chem Mater* 15:2112
14. Botella P, Dejoz A, López Nieto JM, Concepción P, Vázquez MI (2006) *Appl Catal A* 298:16
15. Millet JMM, Roussel H, Pigamo A, Dubois JL, Jumas JC (2002) *Appl Catal A Gen* 232:77
16. DeSanto P, Buttrey DJ, Grasselli RK, Lugmair CG, Volpe AF, Toby BH (2003) *Topics Catal* 23:23
17. Ueda W, Vitry D, Katou T (2005) *Catal Today* 99:43
18. Grasselli RK, Buttrey DJ, Burrington JD, Andersson A, Holmberg J, Ueda W, Kubo J, Lugmair CG, Volpe AF (2003) *Topics Catal* 23:23
19. Ueda W, Endo Y, Watanabe N (2006) *Topics Catal* 38:261
20. Concepción P, Botella P, López Nieto JM (2004) *Appl Catal A* 278:45

21. Baca M, Pigamo A, Dubois JL, Millet JMM (2005) *Catal Commun* 6:215
22. Bart JCI, Cariatì F, Sgamellotti A (1981) *Inorg Chim Acta* 48:97
23. Botella P, López Nieto JM, Solsona B, Mifsud A, Márquez F (2002) *J Catal* 209:445
24. Botella P, López Nieto JM, Solsona B (2002) *Catal Lett* 78:383
25. Ivars F, Rodríguez-Castellón E, Solsona B, López Nieto JM (to be published)
26. Grzybowska B, Grabowski R, Samson K, Słozynski J, Weislo K, Stoch J (1995) *Appl Catal A Gen* 125:129
27. Chen K, Xie S, Bell AT, Iglesia E (2000) *J Catal* 195:244
28. (a) Watson RB, Ozkan US (2003) *J Molec Catal A Chem* 194:115–135 (b) Watson RB, Ozkan US (2000) *Stud Surf Sci Catal* 130B:1883
29. Lundberg M, Sundberg M (1993) *Ultramicroscopy* 52:429
30. Hibst H, Rosowski F, Cox G (2006) *Catal Today* 117:234
31. DeSanto P, Buttrey DJ, Grasselli RK, Lugmair CG, Volpe AF, Toby BH, Vogt T (2004) *Z Crystallogr* 219:152
32. Botella P, García-González E, López Nieto JM, González-Calbet JM (2005) *Solid State Sci* 7:507
33. Upreti S, Ramana A (2003) *J Chem Sci* 115:411
34. Eda K, Miyazaki T, Hatayama F, Sotani N (1998) *J Solid State Chem* 137:12
35. Eda K, Chin K, Sotani N, Stanley Wittingham M (2005) *J Solid State Chem* 178:158
36. Onoda M, Matsuda Y, Sato M (1987) *J Solid State Chem* 69:67
37. Thomas DM, McCarron EM (1986) *Mat Res Bull* 21:945
38. Eda K, Miyazaki T, Hatayama F, Nakagawa M, Sotani N (1998) *J Solid State Chem* 137:12



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

Selective oxidation of H₂S to sulfur over vanadia supported on mesoporous zirconium phosphate heterostructure

M.D. Soriano^a, J. Jiménez-Jiménez^b, P. Concepción^a, A. Jiménez-López^b,
E. Rodríguez-Castellón^b, J.M. López Nieto^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

^b Dep. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2009

Received in revised form 30 July 2009

Accepted 3 August 2009

Available online 8 August 2009

Keywords:

Selective oxidation

Hydrogen sulfide

Mesoporous zirconium phosphate support

Supported vanadium oxide

V₂O₅

V₂O₅

ABSTRACT

Vanadium oxide supported on mesoporous zirconium phosphate catalysts has been synthesized, characterized and tested in the selective oxidation of H₂S to sulfur. The nature of the vanadium species depends on the V-loading of catalyst. Catalysts with a V-content lower than 4wt% present both isolated vanadium species and V₂O₅ crystallites. However, V₂O₅ crystallites have been mainly observed in catalysts with higher V-content, although the presence of isolated V-species on the surface of the metal oxide support cannot be completely ruled out. The catalytic behaviour also depends on V-loading of catalysts. Thus, while the catalytic activity of catalysts can be related to the number of V-sites, the catalyst decay is clearly observed in samples with low V-loading. The characterization of catalysts after the catalytic tests indicates the presence of sulfur on the catalyst, which is favoured on catalysts with low V-loading. However, a clear transformation of V₂O₅ to V₄O₉ can be proposed according to XRD and Raman results of used catalysts with high V-loading. The importance of V⁵⁺–O–V⁴⁺ pairs in activity and selectivity is also discussed.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen sulfide is usually removed by the well-known Claus process, a two-step process including thermal oxidation (in which one-third of the hydrogen sulfide is first burned with air to sulfur dioxide in a waste heat furnace) and catalytic reaction (in which SO₂ is reacted with unconverted H₂S to produce elemental sulfur) [1]. However, due to thermodynamic limitations, the process is limited to about 95–97%.

From a practical point of view, the most attractive way of sulfur production from hydrogen sulfide is selective oxidation by using oxygen from air, according to reaction [2–4]: H₂S + 1/2 O₂ → H₂O + 1/2 S_x. However, selective catalysts are required since SO₂ can also be formed depending on reaction temperature and H₂S/O₂ ratio.

Vanadium-based catalysts have been reported to be active and selective for the partial oxidation of H₂S to sulfur in the 200–300 °C temperature range [5–19]. Although V₂O₅ is active and selective in the selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur [5–7], other vanadium-based catalysts have been also proposed. This is the case of the use of mixed metal oxides, i.e. V–Mg–O [8], rare earth vanadates [10,11], V–Sb–O [12], Mo–V–O [8,13], Cu–V–O

[14], or supported vanadium oxides [11,15,16–19]. Among these, alumina- and titania-supported vanadia catalysts have been the most studied catalysts. It is known that the characteristics of metal oxide support and the nature of vanadium species strongly influence the catalytic performance of supported vanadium catalysts. However, the nature of active and selective sites is still under discussion.

On the other hand, two important aspects must also be considered in the case of supported vanadium oxide catalysts in order to improve the catalytic performance of these catalysts: (i) catalyst deactivation and (ii) selectivity to sulfur, since SO₂ can also be formed by a competitive way. In this way, a catalyst decay could be related to the reduction of vanadium oxide (forming VO₂ or V₂O₃) [6] and/or the formation of less active forms of vanadium, as vanadyl sulfate (VOSO₄) [17]. Thus, the catalyst decay with time on stream could be due to a depletion of labile oxygen on the catalyst surface, which depends on both the redox properties of catalysts and the reaction conditions [6]. In addition, and depending on the reaction conditions, sulfidation of the metal and metal oxide components could also result in a low stability of the catalysts.

A mesoporous zirconium phosphate heterostructure, prepared using a synthetic strategy that combines the synthesis of pillared layer structures (PLS) and MCM-41 mesoporous solids (Fig. 1), where zirconium phosphate is expanded with the formation of silica galleries in the interlayer space, has been proposed [21]. This is an interesting material to be used as support since it shows a

* Corresponding author. Tel.: +34 963877808; fax: +34 963877809.
E-mail address: jmlopez@itq.upv.es (J.M. López Nieto).



Fig. 1. Scheme of the synthesis of the mesoporous zirconium phosphate heterostructure.

high thermal stability, high surface area and acid sites which could favour a relatively high dispersion of vanadium. Moreover, it possesses also big pores in which metal oxides with relatively low crystal sizes could be formed [21].

In this paper, we present the synthesis, characterization and catalytic performance for the selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur of vanadium oxide supported on a mesoporous zirconium phosphate heterostructure. It will be shown that the vanadium loading influences the catalytic behaviour and how the presence of nanoparticles of V_2O_5 as precursor of the active sites favours a high activity and selectivity. The characterization of used catalysts will be used for understanding the nature of active sites.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

The mesoporous zirconium phosphate heterostructure, MZP ($S_{\text{BET}} = 556 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; porous diameter in the mesoporous range, i.e. 3 nm), was prepared according to a previously reported preparation procedure [21]. The solid was then centrifuged, washed with ethanol and dried at 120°C in air. This precursor material was calcined at 550°C for 6 h ($1.5^\circ\text{C min}^{-1}$ heating rate). A scheme of the synthesis of the support is shown in Fig. 1.

Vanadium oxides supported on mesoporous zirconium phosphate (nV-MZP, in which n is the V-content in wt%) were prepared by the wet-impregnation method of the mesoporous zirconium phosphate using an aqueous solution of ammonium metavanadate (Aldrich). The mixture was rotaevaporated until complete dryness. After that, these materials were dried overnight in an oven at 100°C . Finally the samples were calcined at 500°C for 6 h.

For comparison, a pure V_2O_5 catalyst has been prepared by calcination in air at 500°C for 2 h from ammonium metavanadate.

2.2. Catalytic tests

Catalytic tests for the partial oxidation of H_2S to sulfur were carried out at atmospheric pressure in a fixed-bed quartz tubular flow reactor, in the $180\text{--}260^\circ\text{C}$ temperature range. The catalyst weight (0.1 g) and a total flow (130 mL min^{-1}) with $H_2S/\text{air}/\text{He}$ molar ratio of 1.2/5.0/93.8 have been used for catalytic tests.

Analysis of reactants and reaction products was carried out on-line using gas chromatography and two different chromatographic columns (Molecular Sieve 5A and Porapak T).

2.3. Catalyst characterization

Catalyst surface areas were determined by multi point N_2 adsorption at -196°C , and data were treated in accordance with the BET method. The textural properties of all samples were determined by nitrogen isotherms at liquid N_2 temperature, using a Micromeritics ASAP 2010 apparatus (static volumetric technique). Before determination of adsorption–desorption isotherms the samples (0.2 g) were outgassed for 16 h at 400°C under vacuum. The specific surface area (S_{BET}) was evaluated by 2-parameter linear BET plot in the range P/P_0 0.01–0.2. The total pore volume (V_{pore}) was determined from the amount adsorbed at relative pressure of 0.995. Mean pore size was evaluated with the BJH method applied on the adsorption isotherm branch.

X-ray diffraction patterns were collected in an Enraf Nonius PSD120 diffractometer with a monochromatic $\text{Cu K}\alpha_1$ source operated at 40 kV and 30 mA. Phases were identified by matching experimental patterns to the JCPDS powder diffraction file.

Raman spectra were recorded in ambient conditions using a Renishaw system 1000 “in via” attached to a microscope. An argon ion laser (785 nm) was used as the excitation source and was typically operated at a power of 20 mW. Spectra were collected using a backscattering geometry with a 180° angle between the illuminating and the collected radiation.

Diffuse reflectance UV–vis (DR–UV–vis) spectra were recorded on a Cary 5 equipped with a Praying Mantis attachment from Harric.

Temperature-programmed reduction (TPR) was carried out in a Micromeritics Autochem 2910 equipped with a TCD detector. The reducing gas used in all experiments was 10% H_2 in Ar, with a flow rate of 50 mL min^{-1} . The temperature range explored was from room temperature to 800°C . The heating rate was maintained at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ for all samples whilst the sample mass was varied depending on the sample under study. Details of specific conditions are given with the TPR profiles.

Infrared spectra of adsorbed pyridine were obtained in a Nicolet 710 FTIR spectrophotometer. Wafers of 10 mg cm^{-2} were mounted in a pyrex vacuum cell fitted with CaF_2 windows. The samples were pre-treated overnight at 400°C and then cooled at room temperature (rt) to obtain the original IR spectra. Then, pyridine was admitted at room temperature, degassed at 150°C for 1 h in order to remove the fraction physisorbed, and the spectra registered at room temperature. Pyridine was also desorbed at 250°C .

X-ray photoelectron spectra were collected using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with non monochromatic $\text{Mg K}\alpha$ radiation (300W, 15 kV, 1253.6 eV) for the analysis of core level signals of C1s, O1s, Si 2p, P 2p, Zr 3d, V 2p and S 2p. Spectra of powdered samples were recorded with the constant pass energy values at 29.35 eV, using a $720 \mu\text{m}$ diameter analysis area. Under these conditions, the $\text{Au } 4f_{7/2}$ line was recorded with 1.16 eV FWHM at a binding energy of 84.0 eV. The spectrometer energy scale was calibrated by using the $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Ag } 3d_{5/2}$ and $\text{Au } 4f_{7/2}$ photoelectron lines at 932.7, 368.3 and 84.0 eV, respectively. During data processing of the XPS spectra, binding energy values were referenced to the C1s peak (284.8 eV) from the adventitious contamination layer. The PHI ACCESS ESCA-V6.0 F software package was used for acquisition and data analysis. A Shirley-type background was subtracted from the signals. Recorded spectra were always fitted using Gauss–Lorentz curves, in order to determine the binding energy of the different element core levels more accurately. The error in BE was estimated to be ca. 0.1 eV. Short acquisition time of 10 min was first used to examine C1s, V 2p regions in order to avoid, as much as possible, photo-reduction of V^{5+} species. Satellite subtraction was always performed to study the V 2p and S 2p regions.

3. Results and discussion

3.1. Catalytic test in the selective oxidation of H_2S to sulfur

Fig. 2 shows the variation of the conversion of H_2S (Fig. 2a) and the selectivity to SO_2 (Fig. 2b) with the time on stream (TOS) during

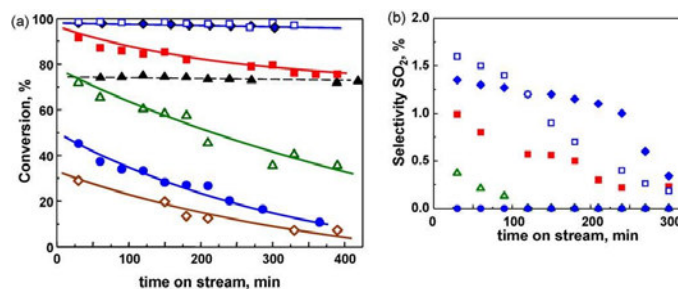


Fig. 2. Variation of the H₂S conversion (a) and the selectivity to SO₂ (b) with the time on stream (TOS) obtained over MZP-supported vanadium oxide catalysts. Reaction conditions: 0.1 g of catalyst; total flow of 130 mL min^{−1}; H₂S/air/He molar ratio of 1.2/5.0/93.8 (i.e. H₂S/O₂ ratio of 1/0.9); W/F = 31.2 g_{cat} h^{−1} mol_{H₂S}^{−1}. Symbols: 0V-MZP (◇); 2V-MZP (●); 4V-MZP (△); 8V-MZP (■); 12V-MZP (□); 16V-MZP (◆); V₂O₅ (▲).

the oxidation of H₂S over supported vanadia catalysts at 200 °C. For comparison, the catalytic results achieved over pure V₂O₅ and V-free support have been also included. In all cases, sulfur and water were the only reaction products, while SO₂ was only observed as minority (selectivities lower than 3%) in the first minutes of these experiments (Fig. 2b). It can be seen how the conversion of H₂S increases with the vanadium content.

Initial catalyst decay during the first hours of each experiment can be observed on catalysts with low V-loadings. However, no appreciable catalytic activity decay was observed for samples with V-content higher than 12wt% of V-atoms as well as over pure V₂O₅. In this way, catalytic results achieved at W/F = 32.1 g_{cat} h mol_{H₂S}^{−1} shows an initial H₂S conversion of ca. 98% over samples 12V-MZP and 16V-MZP after 6 h of time on stream. This catalytic activity is higher than that observed over pure V₂O₅ (ca. 75%).

Table 1 shows comparatively the space time yield (STY) for sulfur formation achieved at a TOS of 0.5 h obtained on catalysts with different V-loading. It can be seen that a space time yield (STY) of ca. 1000 g_S h^{−1} kg_{cat}^{−1} can be achieved over sample 12V-MZP, while lower productivities have been observed for samples with lower or higher V-loading. Accordingly, the conversion of H₂S increases with the V-loading of catalysts, presenting a maximum over the catalysts with a V-loading of 12wt%. In all cases, no considerable emission of SO₂ has been detected at high time on streams.

In order to comparatively study the catalytic behaviour of stabilized catalysts, a second series of experiments were carried out after a catalyst pre-treatment at 250 °C with diluted H₂S (1% in helium) and a total flow of 125 mL min^{−1} during 4 h. The catalytic results for catalysts containing from 4 to 16wt% of V-atoms in the reaction temperature range of 180–260 °C are shown in Fig. 3. The hydrogen sulfide conversion increases with the reaction temperature and no catalyst deactivation was observed after these catalytic

tests. This trend is similar to that previously observed over supported vanadia catalysts [7–20]. On the other hand, the catalytic activity increases initially with the V-loading presenting a maximum for the catalysts with a 12wt% of V-atoms. These results indicate that V-sites are active and selective for the oxidation of hydrogen sulfide in both fresh and pre-treated catalysts. However, the formation of SO₂ seems to be favoured when the reaction is carried out at high reaction temperature (Fig. 3b).

3.2. Characterization of fresh catalysts

Table 1 shows comparatively some characteristics of fresh catalysts. It can be seen that the surface area and the pore volume of catalyst decrease when increasing the vanadium loading, as a consequence of a partial loss of the mesoporous character with the incorporation of vanadium. In fact, the low angle reflection line *d*₀₀₁ of MZP material disappears with the incorporation of high V-contents.

Fig. 4 shows the XRD patterns of calcined catalysts before (Fig. 4A) and after the catalytic tests (Fig. 4B). No crystalline phases have been observed for catalysts with V-loading lower than 4wt% of V-atoms.

For fresh catalysts with a higher V-loading it can be seen the appearance of new peaks at 2θ = 15.3, 18.6, 20.3, 21.5, 23.6, 26.2, 30.2, 31.2, 34.3 and 35.5, 44.5, 47.3, 49.0, 51.2, 53.5 and 57.3° (the intensity of these peaks increase with the increase of the V-loading). These results suggest the presence of V₂O₅ [JCPDS: 41–1426] (with diffraction peaks 2θ = 15.3, 20.3, 26.2, 31.2, 34.3, 47.3°) in addition to ZrP₂O₇ [JCPDS: 85–896] (diffraction peaks at 2θ = 18.6, 21.5, 24.1, 26.2 and 30.2°), the formation of both favoured on catalysts with high V-contents.

Table 1
Characteristics of supported vanadium oxide catalysts.

Sample	V-content (wt%) ^a	<i>S</i> _{BET} (m ² g ^{−1})	Pore volume (cm ³ g ^{−1})	TPR results ^b		H ₂ S oxidation STY (g _S h ^{−1} kg _{cat} ^{−1}) ^c
				TCM (°C)	H ₂ -uptake (10 ⁴ mol _{H₂} g _{cat} ^{−1})	
0V-MZP	0.0	556	0.54	550	0	218
2V-MZP	2.1	212	0.50	550	2.3	490
4V-MZP	4.1	158	0.56	550	6.9	785
8V-MZP	8.4	151	0.49	550	16.1	986
12V-MZP	12.7	89.8	0.43	550	25.2	1054
16V-MZP	16.9	35.0	0.30	560	42.0	1054
V ₂ O ₅	56.0	3.0	–	619	n.d.	806

^a V-content in calcined samples in wt% of V-atoms.

^b Temperature of maximum hydrogen consumption (TCM) and H₂-uptake (in mol_{H₂} g^{−1}) achieved during the TPR results; n.d. = not determined.

^c Space time yield (STY) of sulfur formation, in g_S h^{−1} kg_{cat}^{−1}, calculated after 0.5 h of time on stream. Reaction conditions as in Fig. 2.

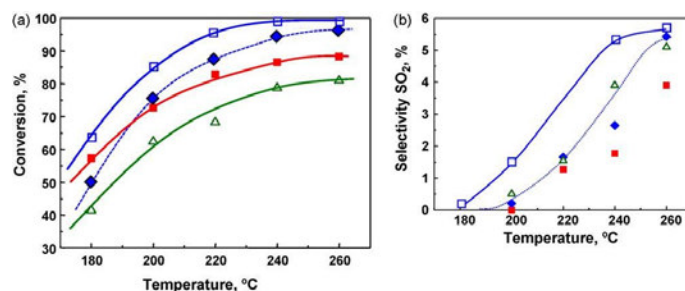


Fig. 3. Variation of the H₂S conversion (a) and the selectivity to SO₂ (b) with the reaction temperature of pre-treated samples. *Pre-treatment conditions:* temperature = 250 °C (4 h); total flow of 125 mL min⁻¹ of a 1% of H₂S/He; weight of catalyst = 0.1 g. *Reaction conditions:* 0.1 g of catalyst; total flow of 130 mL min⁻¹; H₂S/air/He molar ratio of 1.2/5.0/93.8 (i.e. O₂/H₂S ratio of 0.85); W/F = 31.2 g_{cat} h⁻¹ mol_{H₂S}⁻¹. Symbols: 4V-MZP (△); 8V-MZP (■); 12V-MZP (□); 16V-MZP (◆).

We must indicate that it has been reported that mesoporous zirconium phosphate can be partially destroyed during the calcination step [21]. Moreover, the results presented here suggest that this partial destruction of the mesoporous structure (with the formation of ZrP₂O₇) could be favoured the presence of high V-loading.

Raman spectra of catalysts in ambient conditions are presented in Fig. 5. The calcined samples show bands at 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 and 159 cm⁻¹ (Fig. 5A). These bands refer to the vibrational modes of crystalline V₂O₅ [22,23]. In addition to these, a shoulder at 1024 cm⁻¹ is clearly observed in samples with a high V-loading, which is associated to terminal V=O bond of an amorphous cluster [24]. However, the fact that the Raman bands corresponding to crystalline V₂O₅ are also observed in samples with low V-loadings while V₂O₅ crystal are not observed by the XRD suggests the formation of crystalline phase with low crystal size in samples with V-loading lower than 4wt%.

Diffuse reflectance UV–vis spectra of catalysts are shown in Fig. 6. The bands observed in the range of 200–500 nm arise from low-energy O²⁻ to V⁵⁺ charge-transfer while the d–d transition of V⁴⁺ species occur at higher energies (600–800 nm) [25,26]. For the calcined catalyst with the lowest V-loading (2.0wt%) only one main band centred at ca. 265 nm is observed (Fig. 6A, spectrum a). However, an intense broad band at 260–280 nm with a shoulder at 377 nm, which increases when increasing V-loading can be observed for catalysts with V-loadings higher than 4wt% (Fig. 6A, spectra b, c and d). The absorption band at 270–290 nm indicates the presence of isolated tetrahedral V⁵⁺ while bands at 245 and 370 nm indicate the presence of associated

vanadium species. In addition to those, a third band around 465 nm is clearly observed in the sample with a V-loading higher than 8wt%. This band is related to the presence of “bulk-type” polymeric V₂O₅-like vanadium species.

Pyridine adsorption was followed by infrared spectroscopy to identify the number and nature of acid sites. Fig. 7 shows the FTIR spectra of pyridine adsorbed on MZP-supported catalysts after evacuation at 150 °C. The bands at 1450, 1492 and 1622 cm⁻¹ are associated to pyridine coordinated to Lewis acid sites, while bands at 1540 and 1638 cm⁻¹ are related to pyridinium cations in Brønsted acid sites [27]. The intensity of these bands decreases when increasing the V-loading suggesting the partial elimination of acid sites due to the support. On the other hand, the relatively low acid strength of these acid sites is evidenced by the partial disappearance of these bands upon desorption at 250 °C (spectra not shown), suggesting that only a part of pyridine is retained on Lewis acid sites.

Fig. 8 depicts the H₂-TPR profile of supported vanadia catalysts from room temperature to 800 °C. The studied catalysts show one broad peak, which is related to the reduction of the V⁵⁺ to V³⁺. The catalyst with low V-loading (2.0wt%) presents the reduction band at ca. 540 °C while in the rest of the samples the band is observed at ca. 550 °C. Except in the case of the sample with the lower V-loading, the reduction peak can be related to the presence of V₂O₅ crystallites with relatively small crystal size [28,29]. In this way, the high reduction temperature observed in the TPR pattern of pure V₂O₅ (Fig. 8 pattern d) is probably due to the low accessibility of H₂ to the lattice vanadium atoms in the V₂O₅ bulk [29], as a consequence of the higher crystal size in this sample. On the other

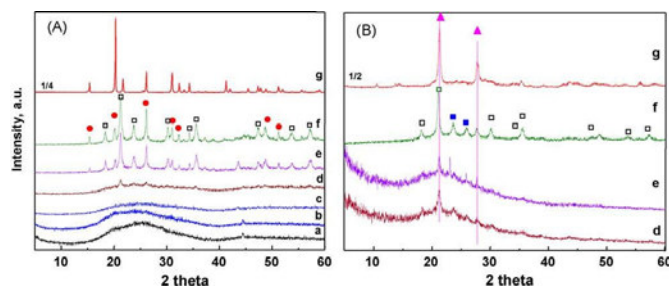


Fig. 4. XRD patterns of MZP-supported vanadium oxide catalysts before (A) and after (B) the catalytic test: (a) 0V-MZP; (b) 2V-MZP; (c) 4V-MZP; (d) 8V-MZP; (e) 12V-MZP; (f) 16V-MZP; (g) V₂O₅. Symbols: V₂O₅ (●); ZrP₂O₇ (□); V₂O₃ (▲); elemental sulfur (■). Used catalysts where those obtained after experiments presented in Fig. 2.

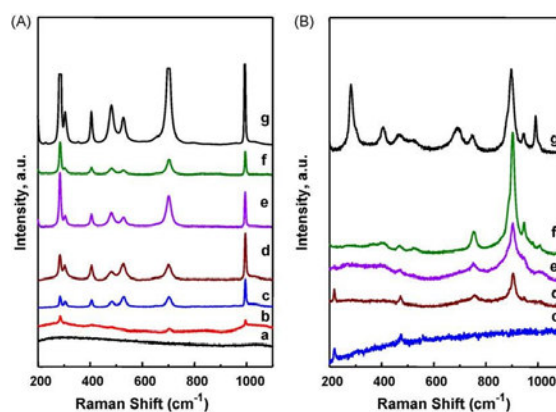


Fig. 5. Raman spectra of MZP-supported vanadium oxide catalysts before (A) and after (B) the catalytic test: (a) 0V-MZP; (b) 2V-MZP; (c) 4V-MZP; (d) 8V-MZP; (e) 12V-MZP; (f) 16V-MZP; (g) V_2O_5 . Used catalysts where those obtained after experiments presented in Fig. 2.

hand, an average oxidation state of ca. +4 can be deduced from the H_2 -uptake observed during the TPR of sample 2V-MZP. Moreover, an average oxidation state of ca. +3 can be proposed for samples with higher V-contents after the TPR experiments.

Table 2 shows the XPS results of fresh catalysts. Concerning the composition of the fresh catalysts, the surface vanadium content of sample 8VMZP is slightly higher than that of sample 4VMZP in spite of the higher vanadium content of sample 8VMZP. However, as expected, sample 12VMZP has a surface vanadium content triple than that found in sample 4VMZP. This means that with a low amount of vanadium, most part of vanadium species are inside the pore and a small proportion is at the external surface of the catalyst. When more vanadium is added (sample 8VMZP), these additional vanadium species are also located into the pores of the support. But with a further addition of vanadium, the vanadium oxides could be mainly covering the external surface of the catalyst (sample 12VMZP), which should also be favoured by the decrease in the catalyst surface area. The binding energy values of the constituent elements of the support are not modified upon the incorporation of vanadium species (see Table 2). The core level V 2p

signal shows interesting facts. With a low V-loading (sample 4VMZP) the V 2p_{3/2} signal can be decomposed in two contributions at 518.0 and 516.5 eV assigned to V^{5+} and V^{4+} [30,31], respectively, and where the proportion of V^{4+} is relatively high (35%). Upon the incorporation of more vanadium, the proportion of V^{4+} dramatically decreases, being 7% for sample 12VMZP. The high proportion V^{4+} at the surface of sample 4VMZP may be due to several reasons such as photoreduction or thermal reduction of dispersed vanadia. These effects are moderated with higher contents of vanadium.

Typical bulk atomic ratio composition, determined by EDX analysis, for mesoporous zirconium phosphate heterostructure of Zr P and Si as more representative elements, is 1:2.21:6.31, respectively. The found P/Zr molar ratio (2.2) is close to the theoretical value of 2.0. This indicates that the chemical composition of the layer of zirconium phosphate is not modified by the silica galleries formation into interlayer space. Also, the Si/P molar ratio is 2.85 close to the theoretical value of 3.0 (the value of the TEOS/P molar ratio added) which indicates that the hydrolysis and condensation of silica precursors is carried out massively. This bulk composition value of MZP used as support is in the range of the

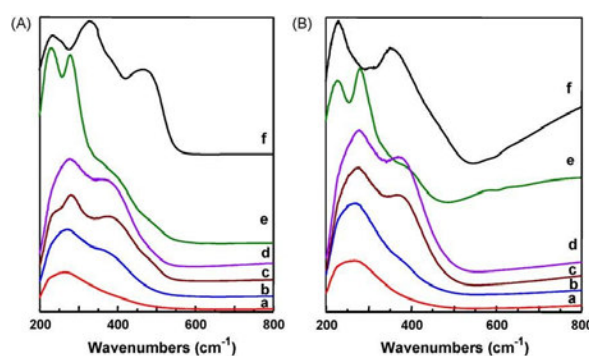


Fig. 6. DR-UV-vis spectra of MZP-supported vanadium oxide catalysts before (A) and after (B) the catalytic test: (a) 2V-MZP; (b) 4V-MZP; (c) 8V-MZP; (d) 12V-MZP; (e) 16V-MZP; (f) V_2O_5 . Used catalysts where those obtained after experiments presented in Fig. 2.

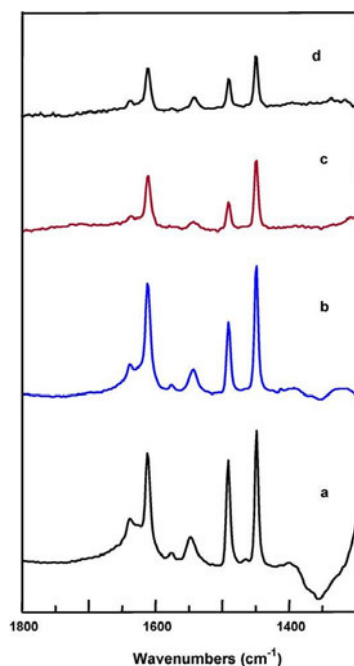


Fig. 7. FTIR spectra of adsorbed pyridine on MZP-supported vanadium oxide catalysts: (a) 0V-MZP; (b) 4V-MZP; (c) 8V-MZP; (d) 12V-MZP. After evacuation at 150 °C.

surface composition obtained by XPS indicating the homogeneity of this material.

3.3. Characterization of used catalysts

In all cases, the catalysts have been also characterized after the catalytic tests (in which the samples were recorded after a time on stream of ca. 6 h, see Fig. 2). The corresponding XRD patterns of used catalysts are shown in Fig. 4B. It can be seen the presence of a diffraction peak at $2\theta = 21.5^\circ$ related to the presence of crystalline ZrP_2O_7 . In addition, other peaks with low intensities can be observed at $2\theta = 18.3, 23.8, 27.6, 35.8$ and 43.6° . When comparing to those achieved from fresh catalysts (Fig. 4A), it can be concluded the disappearance of V_2O_5 and the formation of V_4O_9 [JCPDS: 23–720], which increase with the V-loading, for catalysts after the

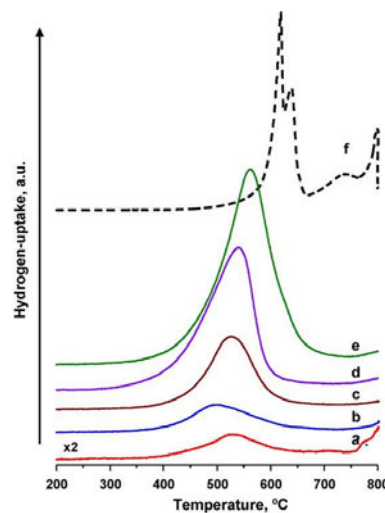


Fig. 8. TPR patterns of results on MZP-supported vanadium oxide catalyst: (a) 2V-MZP; (b) 4V-MZP; (c) 8V-MZP; (d) 12V-MZP; (e) 16V-MZP; (f) V_2O_5 .

catalytic test. A similar behaviour can also be concluded when using pure V_2O_5 as catalyst, in which the preferential formation of V_4O_9 is clearly observed. However the presence of sulfur crystals [JCPDS: 8–247] (peak at $2\theta = 23.1^\circ$), as minority, is only observed on catalysts with low V-loading.

The Raman spectra of used catalysts (Fig. 5 B) show a drastic change with respect to those of fresh catalysts (Fig. 5 A). Thus, bands at 920, 900 (with a shoulder at 886 cm^{-1}) and 720 cm^{-1} are observed in used catalysts, while the main features of the bands related to V_2O_5 crystallites (bands at 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 and 159 cm^{-1}) are only observed as minorities in the case of used V_2O_5 catalysts. Nilsson et al. [32], reported bands at 900 and 720 cm^{-1} in addition to a shoulder at 886 cm^{-1} related to V_4O_9 , which was formed during the propane ammoxidation over V_2O_5 . Accordingly, V_4O_9 could also be formed in our catalyst during the oxidation of H_2S , probably as a consequence of a low reoxidation of catalyst in the reaction conditions used here. In this way, we can indicate that both V_2O_5 (bands at 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 and 159 cm^{-1}) and V_4O_9 are observed in the case of pure V_2O_5 sample (Fig. 5B, spectrum g). This indicates that only a part of V^{5+} species were reduced after a time of stream of 6 h. Although these results are not completely conclusive about the presence of V_4O_9 in working catalysts recent results carried out

Table 2
XPS results of fresh catalysts.

Sample	Surface composition O/Si/P/Zr/V atomic ratio	Core level binding energy (eV)				
		O 1s	Si 2p	P 2p	Zr 3d _{5/2}	V 2p _{3/2}
0V-MZP	71.90/17.48/6.70/3.45/0.00	532.2	102.8	133.5	183.1	–
4V-MZP	71.85/17.35/6.24/3.30/0.94	532.1	102.8	133.6	183.1	518.0 (65%) 516.5 (35%)
8V-MZP	70.54/17.31/6.60/3.35/2.02	531.9	102.8	133.5	182.9	517.8 (75%) 516.5 (25%)
12V-MZP	71.43/16.54/5.77/2.94/3.11	532.0	102.8	133.4	183.1	517.8 (93%) 516.5 (7%)

by our group in operando XAS confirm the formation of this crystalline phase during the reaction on similar catalysts [33].

The assignation of the band at 920 cm^{-1} is at the moment not clear [34–36]. This could be related to $\text{V}=\text{O}$ stretching vibration of dioxo units in vanadate chains [34] or to the presence of a $\text{O}_4\text{V}(\text{OH})_2\text{-Ob-M}$ moiety at the support surface [35]. However, it cannot be completely ruled out the presence of VO_2^+ in ribbon like moieties [36].

Moreover, we must indicate the absence of VO_2 crystals in used catalysts, which is characterized by the presence of a band at 614 cm^{-1} [37].

On the other hand, bands at 218 and 472 cm^{-1} are observed for samples with a V-loading of 2.0 and 4.0 wt% of V-atoms, while their intensities are very low in the case of sample 8V-MZP (Fig. 5B, spectra c to e). However, these bands are not observed in the case of the sample with higher V-loading. The band at 218 cm^{-1} (with a low intense band at 150 cm^{-1}) can be assigned to S-S-S bending vibration, while the band at 472 cm^{-1} can be related to S-S stretching of polymeric sulfur species adsorbed at multilayer level [38]. However, no bands related to the formation of vanadyl sulfate (bands at 1060 and 984 cm^{-1} [39]) have been observed.

These results suggest that the deposition of sulfur on the catalyst surface is favoured in catalysts with low V-loading, while it is disfavoured in catalysts with high V-loading. In other words, the deposition of sulfur could be favoured on catalysts presenting dispersed vanadia species and/or acid sites in the surface of the vanadium-free support but not in the catalysts presenting only V_2O_5 crystallites and low surface areas.

In the case of the core level S 2p signal (see Fig. 9), there are two peaks with S $2p_{3/2}$ values at 163.2 – 163.6 eV assigned to elemental sulfur [31,40], and at 168.3 – 168.4 eV assigned to sulfate [31], where the percentage of elemental sulfur is always higher than that of sulfate. These percentages hardly vary with the vanadium loading. On the other hand, the fact that sulfate is observed by XPS but it is not observed by Raman suggests that the amount of this is low and they are only deposited on the surface of catalyst.

Concerning the core level V 2p signal, the V $2p_{3/2}$ signal can be decomposed in two contributions at 517.5 eV and 516.3 eV , assigned to V^{5+} and V^{4+} , respectively [30] as in the case of the fresh samples. However, now the percentages of V^{4+} are always the same independent of the vanadium loading, in agreement to previous results [13,14]. This can be attributed to the presence on the surface of V_4O_9 , in all the used catalysts with a theoretical $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ ratio of ca. 1. However, a partial surface oxidation as a consequence of the regeneration of the catalyst surface after some

days in contact with air cannot be completely ruled out, although it should be low.

3.4. General remarks

In the experimental conditions at which the different solids were assayed to study the partial oxidation of H_2S to sulfur V-containing samples are active and very selective ($>95\%$), the catalytic activity increasing with the V-loading. However, the V-free support present a low catalytic activity. Accordingly both dispersed vanadium species (in samples with low V-content) and V_2O_5 crystallites (in catalysts with high V-content) seems to be active and selective in the partial oxidation of hydrogen sulfide to sulfur, although the catalytic activity of V-sites depend on the V-loading.

Table 1 shows the space time yield, STY, calculated after 0.5 h of time on stream. A maximum in the formation of sulfur is observed for catalysts with V-content of 12wt%, which present mainly V_2O_5 crystallites. It is clear that catalysts presenting V_2O_5 crystallites must have a low dispersion and accessibility of V-sites than those presenting only isolated vanadium species. However, the formation of V_2O_5 crystallites with crystal sizes lower than that achieved in pure V_2O_5 . This can explain the higher catalytic activity of supported catalysts and the higher reducibility of V-species in supported catalysts to those observed in pure V_2O_5 .

In addition, not only the catalytic activity and the space time yield STY (Table 1) but also the catalyst stability increases with the V-loading. Thus, important catalytic activity decay is clearly observed for the samples with the lower V-content, while the catalysts are practically stable for V-loading higher than 8wt% (Fig. 2). For this reason, and in order to evaluate the nature of V-sites before and after the catalytic tests, a characterization of catalysts after the catalytic test has been also carried out.

According to the XRD, Raman and XPS results, the vanadium species are partially reduced during the catalytic tests. When comparing the catalysts with different V-contents it can be observed that the ratio $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ is maintained constant for all the studied catalysts. However, this fact can be explained taking into account that in all used catalysts, V_4O_9 crystals are clearly observed in those presenting V_2O_5 crystals before the catalytic tests.

It is clear that the appearance of V_4O_9 in used catalysts, which is determined by ex situ characterization technique, confirm only a reduction of V-sites during the reaction. However, the appearance of V_4O_9 in used catalysts could be a consequence of the reduction (and the partially reoxidation of the sample in ambient conditions

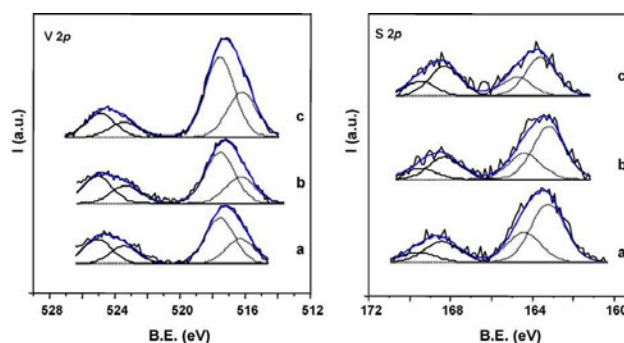


Fig. 9. V 2p and S p core level spectra for MZP-supported vanadium oxide catalysts after the catalytic test. Samples: (a) 4V-MZP; (b) 8V-MZP; (c) 12V-MZP. Used catalysts where those obtained after experiments presented in Fig. 2.

Table 3
XPS results of used catalysts.

Sample	Surface composition O/Si/P/Zr/V/S atomic ratio	Core level binding energy (eV)					
		O1s	P 2p	Si 2p	Zr 3d _{5/2}	V 2p _{3/2}	S 2p _{3/2}
4V-MZP	68.14/17.38/7.32/3.91/1.14/1.10	532.1	133.6	102.8	183.1	517.5 (64%) 516.3 (36%)	163.2 (72%) 168.4 (28%)
8V-MZP	68.38/17.11/7.46/3.94/2.02/1.09	531.9	133.5	102.8	182.9	517.5 (66%) 516.3 (34%)	163.2 (70%) 168.3 (30%)
12V-MZP	68.50/16.79/6.90/3.70/3.45/0.66	532.0	133.4	102.8	183.1	517.5 (64%) 516.3 (36%)	163.6 (66%) 168.3 (34%)

during the characterization step). However, recent result of our group working in operando conditions with this type of catalysts, confirm that V_4O_9 is mainly formed during the partial oxidation of V-supported vanadium oxides catalysts [33]. Accordingly, V_4O_9 could be proposed as active and selective phase in the hydrogen sulfide oxidation to sulfur over these catalysts. Note that V_4O_9 has been also reported to be formed during the propane ammoxidation over V_2O_5 , as a consequence of a partial reduction of V_2O_5 during the ammoxidation reaction [32].

V_4O_9 seems to be stable in our reaction conditions as a consequence of a low reoxidation of catalyst when working at relatively low reaction temperature (200 °C). In this way, we can notice that no catalyst's decay of sample 12 V-MZP has been observed after 6 h (working at 200 °C, see Fig. 2) in which V_4O_9 was observed after this catalytic experiment. Neither VO_2 nor $VOSO_4$ have been observed in our case. This probably is due to the minor reductive character of the reaction mixture [6] and the lower reaction temperature [17].

The orthorhombic V_4O_9 is characterized by the presence of V^{5+} –O– V^{4+} pairs, with vanadium atoms exclusively in square-pyramidal coordination with oxygen [41,42]. We must indicate that this crystalline structure can be easily formed by a partial reduction of V_2O_5 [43,44], but it can be also easily oxidized to V_2O_5 in the presence of O_2 at 200–250 °C [44]. In addition, one particularity of V_4O_9 is its relative stability and facility to transport lattice oxygen from the bulk to the surface, which could favour a redox mechanism in the selective oxidation of H_2S to elemental sulfur.

We must indicate that V_4O_9 can be achieved by reducing V_2O_5 single crystals at 250 °C for 50 h in a sulfur atmosphere, although prolonging the treatment led to the formation of VO_2 [45]. Thus, a partial reduction of V_2O_5 to V_4O_9 seems to be more favoured at 200 °C in the reaction conditions used in this study.

On the other hand, the catalyst decay in samples with low V-loading could be related to the low ability to form stable V^{4+} -species, while this occurs easily during the formation of V_4O_9 from V_2O_5 crystallites in catalysts with high V-contents. However, other factor should be also considered in this case. Thus, sulfur and sulfate species are observed on the surface of used catalysts (Table 3), while sulfur crystals are observed by Raman and XRD. Since the amount of S on the catalyst surface decreases when increasing the V-loading one could consider that V-free sites of the mesoporous support could be involved in the incorporation of sulfur on the catalyst surface.

The characterization results of calcined samples indicate that the support is partially transformed from the Mesoporous Zirconium Phosphate Heterostructure to ZrP_2O_7 when increasing the V-loading. This loss of the surface area of the support and the appearance of ZrP_2O_7 could favour the disappearance of acid sites (as determined by FTIR of pyridine adsorption, Fig. 7), which could also favour a lower deposition of sulfur on the catalyst surface (as determined by XPS, Table 3) in samples with high V-loading. Accordingly, catalysts with low number of acid sites should be preferred in order to decrease the sulfur adsorption of the catalyst. However, these aspects should also be studied in the future in

order to adequately address the modifications occurring in the catalysts during the catalytic tests.

In conclusion, vanadium oxide supported on mesoporous zirconium phosphate is active and selective in the partial oxidation of H_2S to elemental sulfur, although both catalytic behaviour and catalyst stability strongly depend on the V-loading. Catalysts with low V-loading with both isolated V^{5+} species and V_2O_5 crystallites are less active and show high catalyst decay than pure V_2O_5 . However, catalysts with high V-loading, in which V_2O_5 crystallites are mainly observed, show a catalytic activity and stability higher than pure V_2O_5 . So, apparently V_2O_5 could be proposed as the active and selective phase in this reaction. However, the characterization results of tested catalysts have demonstrated the formation of partially reduced crystalline phase, V_4O_9 -like, during the catalytic test. This has been recently confirmed by carrying out the catalyst characterization in operando conditions [33]. Accordingly, it can be concluded that: (i) a slow catalyst reoxidation occurs in these catalysts in the reaction conditions used in this study; (ii) the partially reduced phase is active and selective in the partial oxidation of H_2S .

In addition, if SO_2 is initially observed in the first minutes of the reaction, it is practically not observed (the selectivity to sulfur is >99%) at high time on stream when working at 200 °C. Moreover, although the selectivity to SO_2 increases (up to ca. 3–5%) when increasing the reaction temperature.

Accordingly, V_4O_9 (which is observed only in catalysts studied at 200 °C) seems to be the active and selective crystalline phase in the reaction conditions used in this work, i.e. reaction temperature of 200 °C and a H_2S/O_2 ratio of 1.2. However, and according to the redox properties of these materials the nature of crystalline phases formed in this reaction could be change depending on the reaction conditions. So, the redox properties of this catalytic system play an important role in both catalytic behaviour and formation of stable crystalline phases.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support from CICYT, Spain (NAN2004-09267-C03-01 and NAN2004-09267-C03-02). MDS thanks a fellowship from the Universidad Politécnica of Valencia.

References

- [1] R.E. Kirk, F. Orthmer, J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [2] (a) R. Ketter, N. Liermann, Oil Gas J. 86 (1988) 63;
(b) J.A. Lagas, J. Borsboom, P.H. Berben, Oil Gas J. 86 (1988) 68.
- [3] (a) S.W. Chun, J.Y. Jang, D.W. Park, H.Ch. Woo, J.S. Chung, Appl. Catal. B 16 (1998) 235–243;
(b) J.H. Uhm, M.Y. Shin, J. Zhidong, J.S. Chung, Appl. Catal. B 22 (1999) 293–393.
- [4] T.N. Mashapa, J.D. Rademan, M.J. Janse van Vuuren, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 6338–6344.
- [5] A.A. Davydov, V.I. Marshneva, M.L. Shepotko, Appl. Catal. A 244 (2003) 93–100.
- [6] M.Y. Shin, Ch.M. Nam, D.W. Park, J.Sh. Chung, Appl. Catal. A 211 (2001) 213–225.
- [7] K.-T. Li, T.-Y. Chien, Catal. Lett. 57 (1999) 77–80.
- [8] K.T. Li, M.Y. Hyang, W.D. Cheng, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 621–626.

- [9] K.T. Li, Z.-H. Chi, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 173–182.
- [10] K.T. Li, Z.-H. Chi, *Appl. Catal. A* 206 (2001) 197–203.
- [11] S. Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu, *Catal. Today* 117 (2006) 271–278.
- [12] B.K. D-W-Park, D.-K. Park, H.C. Park, W.woo, *Appl. Catal. A* 223 (2002) 215224.
- [13] B.-G. Kim, W.-D. Ju, I. Kim, H.-Ch. Woo, D.-W. Park, *Solid State Ion.* 172 (2004) 135–138.
- [14] S. Yasyerli, G. Dogu, I. Ar, T. Dogu, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 4001–4009.
- [15] M.I. Kim, D.W. Park, S.W. Park, X. Yang, J.S. Choi, D.J. Suh, *Catal. Today* 111 (2006) 212–216.
- [16] P. Kalinkin, O. Kovalenko, O. Lapina, D. Kjabibulin, N. Kundo, *J. Mol. Catal. A* 178 (2002) 173–180.
- [17] M.W. Song, M. Kang, K.L. Kim, *React. Kinet. Catal. Lett.* 78 (2003) 365–371.
- [18] K.-T. Li, Ch.-H. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7096–7100.
- [19] D.-W. Park, B.-H. Byung, W.-D. Ju, M.I. Kim, K.-H. Kim, H.-C. Woo, *Kor. J. Chem. Eng.* 22 (2005) 190–195;
- [20] K.V. Bineesh, D.R. Cho, S.Y. Kim, B.R. Jermy, D.W. Park, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2040–2043.
- [21] M.I. Kim, W.D. Ju, K.H. Kim, D.-W. Park, S.S. Hong, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 159 (2006) 225–228.
- [22] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D. Eliche-Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3466–3472.
- [23] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, *Spectrochim. Acta* 39 (1983) 641–651.
- [24] M.D. Argile, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139–149.
- [25] S.H. Lee, H.M. Cheong, M.J. Seong, P. Liu, C. Edwin, A. Mascarenthas, J. Roland, S.K. Deb, *Solid State Ion.* 165 (2003) 111–116.
- [26] V.R. Porter, W.B. White, R. Roy, *J. Solid State Chem.* 4 (1972) 250–259.
- [27] Xingtao Gao, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1261–1268.
- [28] J. Le Bars, J.C. Vedrine, A. Auroux, S. Trautmant, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 119 (1994) 341–354.
- [29] T. Blasco, A. Galli, J.M. López Nieto, F. Trifiró, *J. Catal.* 169 (1997) 203–211.
- [30] B. Solsona, J.M. López Nieto, U. Diaz, *Microp. Mesop. Mater.* 94 (2006) 339–347.
- [31] L.E. Briand, O.P. Tkachenko, M. Guraya, X. Gao, I.E. Wachs, W. Grünert, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4823–4830.
- [32] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, 1992.
- [33] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, *J. Catal.* 148 (1994) 501–513.
- [34] J.P. Holgado, M.D. Soriano, J. Jimenez-Jimenez, A. Jimenez-Lopez, P. Concepción, A. Caballero, E. Rodríguez Castellón, J.M. López Nieto, *Abstract Third International Congress on Operando Spectroscopy, Rostock-Warnemünde*, (2009), pp. P4–07.
- [35] G.T. Went, S.T. Oyama, A.T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 94 (1990) 4240.
- [36] D.E. Keller, D.C. Koningsberger, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 14313.
- [37] M. Schraml-Marth, A. Wokaun, M. Pohl, H.-L. Krauss, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2635.
- [38] C. Poccirillo, R. Binions, P. Parkin, *Chem. Vap. Depos.* 13 (2007) 145–151.
- [39] C. Quijada, F.J. Huerta, E. Morallón, J.L. Vázquez, L.E.A. Berlouis, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1847–1862.
- [40] J.C. Evands, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 372–375.
- [41] J. Hirbek, S.Y. Li, J.A. Rodríguez, D.G. van Campen, H.H. Huang, G.-Q. Xu, *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 65–71.
- [42] K.-A. Wilhelm, K. Waltersson, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3409–3411.
- [43] K.P. Callahan, P.J. Durand, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3211–3217.
- [44] H. Kwon, S. Choi, L.T. Thompson, *J. Catal.* 184 (1999) 236–246.
- [45] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 3–22.
- [46] G. Grymonprez, L. Fiermans, J. Vennik, *Acta Cryst. A* 33 (1977) 834–837.



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssscie

Vanadium oxide-porous phosphate heterostructure catalysts for the selective oxidation of H₂S to sulphur

Marta León^a, José Jiménez-Jiménez^a, Antonio Jiménez-López^a, Enrique Rodríguez-Castellón^{a,*}, Dolores Soriano^b, José M. López Nieto^{b,*}

^a Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Unidad Asociada al Instituto de Catálisis (CSIC), Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

^b Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Av. Los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 January 2009

Received in revised form

4 August 2009

Accepted 6 August 2009

Available online 18 August 2009

Keywords:

Vanadium oxide

Porous phosphate heterostructure

Selective oxidation

H₂S

ABSTRACT

Vanadium oxide-containing mesoporous materials, based on a surfactant expanded zirconium phosphate with silica galleries into the interlayer space, named porous phosphate heterostructure (PPH), were prepared by using TEOS and vanadium oxytriopropoxide in *n*-propanol as sources of Si and V, respectively; with different Si/V molar ratios of 1, 2, 5 and 25; and calcining at 550 °C for 6 h. Using this method, vanadium can be partially incorporated to the structure of the gallery, but the surface area strongly decreases and the appearance of V₂O₅ crystallites increases when increasing the vanadium content. The catalysts were characterized by XRD, XPS, TEM, and Raman, and tested in the selective catalytic oxidation of H₂S using a fixed bed reactor, at atmospheric pressure, at 180–260 °C. The catalysts with high contents of vanadium are very active at 200 °C, showing H₂S conversions of 85–99%, with a high selectivity to elemental sulphur and with a low formation of SO₂. Accordingly V₂O₅ crystallites can be proposed as active and selective although the catalytic behavior is related to the number of accessible V-sites in the surface of the catalyst.

© 2009 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Current stringent environmental regulations oblige to treat hydrogen sulphide (H₂S) emissions originated in petroleum refineries and gas plants. Claus and Super Claus processes are most commonly used, but due to thermodynamic limitations a relevant percentage of H₂S is not converted to sulphur in the Claus process, and high concentration of H₂S (2% vol.) cannot be treated with the Super Claus technology [1]. The selective oxidation of hydrogen sulphide by using oxygen from air is necessary [1,2] to avoid the formation of SO₂ according to the reaction (1):



Unsupported [3,4] and supported vanadium oxides, using supports such as silica [4–6], alumina [7–9], titania [4,6,10,11], Ti-pillared mormorillonite [12] or zeolite [13], are recently reported as catalysts for this oxidative process. This is because of vanadium-based catalysts are active and selective for the oxidation of H₂S to sulfur at relatively low temperatures [3–13], although the nature of

vanadium species, as well as the characteristics of metal oxide support and the catalyst preparation procedure, influence both the catalytic performance of vanadium containing catalysts and the catalyst stability. Accordingly, the nature of active and selective sites well as impregnated or structural vanadium is still under discussion [7–13]. In this way, it has been proposed that the reaction is carried out by a redox mechanism with the participation of lattice oxygen as selective O-species [3–13]. However, it has been proposed that two types of adsorption of H₂S are characteristics in alumina-supported vanadium oxide catalysts with low vanadium loadings, while only one type of H₂S adsorption is observed over V₂O₅ or alumina-supported vanadium oxide catalysts with high V-loadings [9]. Thus, the characteristics of catalyst surface (V-species but also the metal oxide support) can determine the catalytic behavior of catalysts. Accordingly, it is necessary to know the nature of active and selective sites as well as to optimize the catalyst preparation procedure in order to develop better catalytic systems for this oxidative process with higher activity and stability at moderate temperatures, resistant to sulfidation and presenting low selectivity to the formation of SO₂.

In this paper, we present the synthesis, characterization and catalytic performance for the selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur of a novel mesoporous zirconium phosphate heterostructure containing framework vanadium oxide. This

* Corresponding authors.

E-mail addresses: castellon@uma.es (E. Rodríguez-Castellón), jmlopez@itq.upv.es (J.M. López Nieto).

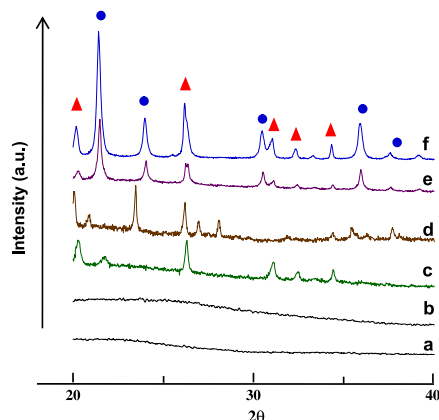


Fig. 1. XRD patterns of catalysts: (a) V-25PPH; (b) V-5PPH; (c) V-2PPH; (d) V-1PPH; (e) Vw-PPH; (f) NT-5PPH. Symbols: (▲) V_2O_5 [JCPDS: 41-1426]; (●) ZrP_2O_7 [JCPDS: 85-896].

porous solid is prepared by using a synthetic strategy that combines the synthesis of pillared layer structures (PLS) and MCM-41 mesoporous solids, where zirconium phosphate is expanded with the formation of silica galleries containing vanadium oxide in the interlayer space. This proposed solid presents a structure similar to that of the pristine mesoporous zirconium phosphate heterostructure (MZP) [14], with a high thermal stability and acid sites. In addition, the incorporation of vanadium in the framework of the silica gallery must improve the catalytic performance avoiding, as much as possible, the deactivation, and with a very low selectivity to the formation of SO_2 formed by a competitive way.

2. Experimental

2.1. Synthesis

The preparation of vanadium oxide-porous phosphate heterostructure was carried out by using an expanded zirconium phosphate with cetyltrimethylammonium (CTMA). This phase was obtained by the addition of H_3PO_4 (85% BDH) and zirconium(IV) propoxide (70% Aldrich) to a solution of CTMABr in *n*-propanol (Rectapur) [15]. After three days under stirring the solid obtained was centrifuged and washed three times with distilled water. Two synthetic ways were used, one in aqueous medium and the other

one in *n*-propanol (10 g l^{-1}). After one day stirring, for both synthetic routes, a solution of hexadecylamine (Aldrich), as co-surfactant, in *n*-propanol (35 g l^{-1}) was added. For the preparation of silica galleries doped with vanadium a solution (50% v/v in *n*-propanol) with a mixture of tetraethylorthosilicate (TEOS) (Aldrich) and vanadium(V) oxytripropoxide (98% Aldrich) is added, and this suspension is stirred at room temperature for three days. The solids obtained were centrifuged and washed with ethanol and dried at 60°C in air. These precursor materials were calcined at 550°C for 5 h ($1.5^\circ\text{C min}^{-1}$ heating rate).

Several solids were prepared in *n*-propanol by varying the Si/V molar ratio added from 1 to 25. These materials were denoted **V-xPPH**, where x is the Si/V molar ratio used in the synthesis. One sample prepared in aqueous media with a Si/V molar ratio of 5 was also prepared and labeled as **Vw-PPH**. Moreover, a sample synthesized in *n*-propanol without silica source was prepared and denoted as **NT-5PPH**.

2.2. Catalyst characterization

Catalyst surface areas were determined by multi point N_2 adsorption at 77 K, and data were treated in accordance with the BET method. The textural properties of all samples were determined by nitrogen isotherms at liquid N_2 temperature, using a Micromeritics ASAP 2010 apparatus (static volumetric technique). Before determination of adsorption-desorption isotherms the samples (0.2 g) were outgassed for 16 h at 400°C under vacuum. The specific surface area (S_{BET}) was evaluated by 2-parameters linear BET plot in the range P/P_0 0.01–0.2. The total pore volume (V_{pore}) was determined from the amount adsorbed at relative pressure of 0.995.

X-ray diffraction patterns were collected in an Enraf Nonius PSD120 diffractometer with a monochromatic $\text{CuK}_{\alpha 1}$ source-operated at 40 kV and 30 mA. Phases were identified by matching experimental patterns to the JCPDS powder diffraction file.

Transmission electron micrographs of the samples were obtained by using a Philips CM 200 Supertwin-DX4 microscope. Samples were dispersed in ethanol. A drop of the suspension was put on a Cu grid (300 meshes).

X-Ray photoelectron spectra of powdered samples were collected using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with non-monochromatic MgK_{α} radiation (300W, 15 kV, 1253.6 eV) using a constant pass energy values at 29.35 eV and a 720 μm diameter analysis area. Under these conditions, the $\text{Au } 4f_{7/2}$ line was recorded with 1.16 eV FWHM at a binding energy of 84.0 eV. The spectrometer energy scale was calibrated by using the $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Ag } 3d_{5/2}$ and $\text{Au } 4f_{7/2}$ photoelectron lines at 932.7, 368.3 and 84.0 eV, respectively, while during data processing of the XPS spectra, binding energy values were referenced to the C 1s peak (284.8 eV) from the adventitious contamination layer. The PHI ACCESS ESCA-V6.0 F software package was used for acquisition and data analysis.

Table 1
Characteristics and textural properties of V-containing catalysts.

Sample	Si/V molar ratio in gel	Vanadium incorporation procedure	S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	V-content (wt%) ^b	
					(ICP)	(XPS)
V-25PPH	25	With TEOS in <i>n</i> -propanol	797	0.96	2.0	0.6
V-5PPH	5	With TEOS in <i>n</i> -propanol	478	0.79	5.9	2.2
V-2PPH	2	With TEOS in <i>n</i> -propanol	150	0.52	16.6	6.5
V-1PPH	1	With TEOS in <i>n</i> -propanol	60	0.33	19.0	8.2
Vw-PPH	5	With TEOS in H_2O	219	0.33	10.1	8.9
NT-5PPH	– ^a	Without TEOS in <i>n</i> -propanol	20	0.07	20.0	8.3

^a The catalyst was prepared with a similar V-content than V-5PPH sample.

^b Total V-content (determined by ICP) and surface V-content (determined by XPS) in wt% of V-atoms.

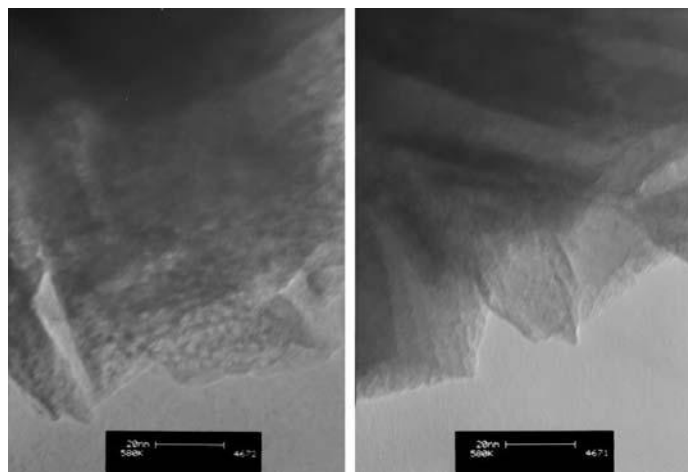


Fig. 2. TEM micrographs of sample V-5PPH.

A Shirley-type background was subtracted from the signals. Recorded spectra were always fitted using Gauss–Lorentz curves, in order to determine the binding energy of the different element core levels more accurately. The error in BE was estimated to be ca. 0.1 eV. Short acquisition time of 10 min was first used to examine C 1s, V 2p regions in order to avoid, as much as possible, photo-reduction of V^{5+} species.

Raman spectra were recorded in ambient atmosphere using a Renishaw “in via” attached to a microscope. An argon ion laser (785 nm) was used as the excitation source and was typically operated at a power of 20 mW.

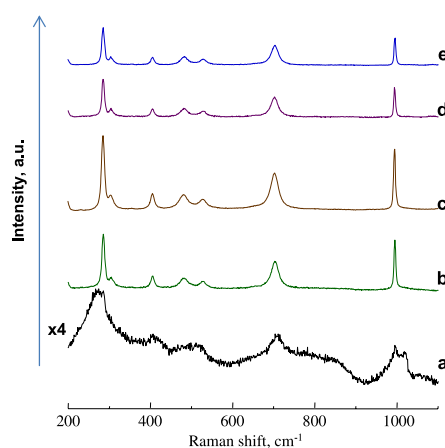


Fig. 3. Raman spectra of catalysts: (a) V-5PPH; (b) V-2PPH; (c) V-1PPH; (d) Vw-PPH; (e) NT-5PPH.

2.3. Catalytic test

The selective oxidation of H_2S to sulfur was carried out in a fixed-bed continuous down-flow quartz tubular reactor, at atmospheric pressure, in the 180–220 °C temperature range. Analysis of reactants and reaction products, i.e. H_2S , O_2 and SO_2 , was carried out on-line using gas chromatography and two different chromatographic columns (Porapak T and Molecular Sieve 5A). The reaction conditions of catalytic tests are as follow: catalyst weight (0.02–0.1 g, 40–60 meshes), total flow (130 ml min^{−1}) with a H_2S /air/He molar ratio of 1.2/5.0/93.8.

3. Results and discussions

XRD powder patterns at low angle show that, among all the prepared samples, only the material with lowest vanadium content exhibits a broad diffraction centered at 2.5°. In this case the inorganic galleries of silica/vanadia are well formed analogously to pure silica PPH material. However, with a further incorporation of vanadium, the diffraction peak at low angle disappears. This can be attributed to the formation of amorphous structures where the crystalline order was destroyed for the formation of a mixed silica/vanadia inorganic framework in the interlayer space.

The XRD patterns at high angle (Fig. 1) show the V_2O_5 characteristic diffraction peaks (JCPDF-41-1426) for samples with Si/V

Table 2
Binding energies of V 2p and O 1s bands in fresh and used catalysts.

Sample	V 2p (e.V.)		O 1s (e.V.)	
	Fresh	Used	Fresh	Used
V-25PPH	516.6	517.0	532.9	532.9
V-5PPH	517.7	517.0	532.6	532.3
V-2PPH	517.1	517.0	531.8	532.0
V-1PPH	517.1	517.0	531.6	531.7
Vw-PPH	517.2	517.5	531.4	532.1
NT-5PPH	517.2	517.3	531.6	531.6

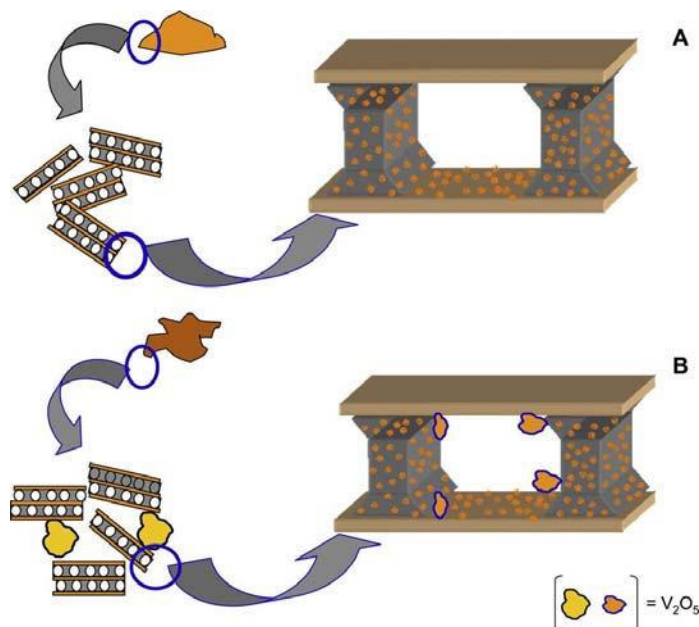


Fig. 4. Influence of the preparation method on the mechanism of vanadium incorporation: (A) catalyst prepared in *n*-propanol medium; (B) catalysts prepared in aqueous medium.

molar ratios of 2 or lower (Fig. 1, patterns c and d). However, the XRD patterns of samples **V-25PPH** and **V-5PPH** do not show any reflection line (Fig. 1, patterns a and b). In the former case, vanadium is present as doping element of silica galleries and co-precipitated as V_2O_5 . While in the latter, vanadium may be present as doping element of the silica. The sample synthesized without TEOS (**NT-5PPH**) and the sample obtained in aqueous media (**Vw-5PPH**) exhibit strong reflection lines assigned to V_2O_5 (Fig. 1, patterns e and f), but also those due to the presence of ZrP_2O_7 (JCPDF-85-0896) formed by the collapse of the interlayer space, and formation of P–O–P bonds between neighbor layers by condensation of P–OH groups. The presence of pyrophosphate is also observed for pure silica PPH [14].

Textural parameters are obtained from N_2 adsorption–desorption isotherms at 77 K. These isotherms are of type IV corresponding to mesoporous materials. In the case of materials synthesized in *n*-propanol, the surface area dramatically decreases with the increase of the vanadium content, varying from $795 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for **V-25PPH** to only $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for **V-1PPH** (see Table 1). As was discussed in the XRD results, with high vanadium contents, the inorganic galleries in the interlayer space are not adequately formed and the porosity decreases. Also, if particles of V_2O_5 are formed outside the interlayer space, they can occlude the pores and reduce the porosity. The sample synthesized in aqueous media (**Vw-PPH**) presents a lower surface area ($219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) than that observed for the corresponding sample obtained in *n*-propanol with similar composition ($478 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for **V-5PPH**). This fact can be due to the presence of V_2O_5 as co-precipitate outside the galleries, mainly induced for the fast hydrolysis of the precursor vanadium

oxytripropoxide in water. In fact, strong reflection lines of V_2O_5 are shown in the XRD pattern of sample **Vw-PPH**, while in the case of sample **V-5PPH** any reflection line was appreciated.

As an illustrative example, two micrographs obtained by means of TEM of sample **V-5PPH** are shown in Fig. 2. The porous character of the solid and the layer packing are observed in Fig. 2 right and left respectively.

Fig. 3 shows the Raman spectra of catalysts. Bands at 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 and 159 cm^{-1} are related to the

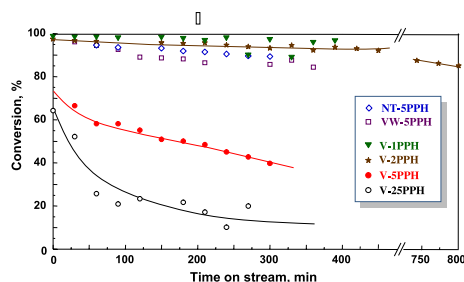


Fig. 5. Variation of the conversion of H_2S with the time on stream (TOS) during the partial oxidation of H_2S over V-containing catalysts at 200°C . Experimental conditions in text.

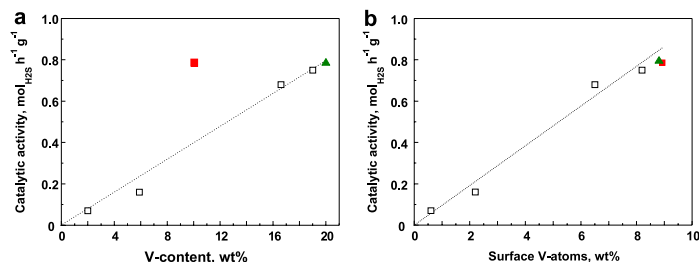


Fig. 6. Variation of the Catalytic activity (in mol H₂S h⁻¹ gcat⁻¹) with the V-content (A) or the Surface V-content (b) of catalysts achieved during the H₂S oxidation at 200 °C and TOS of 100 min. Symbols: catalysts prepared with TEOS in *n*-propanol, V-*n*PPH series (□); catalyst prepared with TEOS in water, Vw-PPH sample (■); catalyst prepared without TEOS in propanol, NT-5PPH sample (▲). Reaction conditions in text. In order to achieve similar H₂S, the mass of catalyst was varied from 0.1 (samples V25-PPH and V-5PPH) to 0.02 (the rest of catalysts).

presence of V₂O₅ crystallites [16,17], while the appearance of a shoulder at 1020 cm⁻¹ is related to the presence of isolated V⁵⁺ species (terminal V=O bond of an amorphous cluster of V₂O₅) [18]. Accordingly, isolated species and V₂O₅ crystallites are observed in sample **V-5PPH**, while V₂O₅ crystallites are formed on samples prepared with lower Si/V ratios. On the other hand, the Raman spectra of both the sample prepared in water (**Vw-PPH**) and that prepared in absence of TEOS (**NT-5PPH**) suggest the presence of V₂O₅ crystallites as the main V species.

Table 2 shows the O 1s and V 2p_{3/2} core levels in eV. We must indicate that the binding energy values for Si 2p, P 2p and Zr 3d_{5/2} are similar for all the samples (spectra not shown), and correspond to Si(IV) of silica, P(V) of phosphate or pyrophosphate, and Zr(IV) as phosphate or pyrophosphate of zirconium [19,20]. The observed binding energy for O 1s depends on the vanadium content. With high vanadium contents the O 1s signal is broader and centered at 531.4–531.8 eV due to the presence of surface V₂O₅, silica and phosphate, where the typical values for V₂O₅ is 530.5 eV, and for silica and phosphate (532.1–532.9 eV) [20,21]. When the vanadium content is low, the O 1s is shifted to higher binding energies (532.6–532.9 eV) typical values for oxygen of from silica and phosphate.

Concerning the distribution of the vanadium active phase, Table 1 shows the vanadium content (in wt% of V-atoms) of the bulk determined by ICP, and the surface vanadium contents determined by XPS. In the case of the sample prepared in aqueous media (**Vw-5PPH**) the vanadium contents of bulk and surface are more or less similar indicating a homogeneous distribution of the active phase. However, in all the samples prepared in *n*-propanol, vanadium is mainly located into the gallery of solids, and not at the external surface, especially in the case of sample with lower vanadium contents (Fig. 4A). Only, in samples prepared with Si/V ratios lower than 2 it can be observed the presence of isolated V-species and V₂O₅ crystallites.

A different picture can be proposed, however, in the case of samples prepared in an aqueous medium, in which the formation of V₂O₅ crystallites in addition to ZrP₂O₇ is observed (Fig. 4B). In this case, V₂O₅ crystallites could be present both into the galleries and outside the galleries since a partial destruction of mesoporous materials is also observed.

Fig. 5 shows the variation of the H₂S conversion with the time on stream (TOS) achieved over V-containing catalysts at 200 °C. It can be seen that the conversion of H₂S increases with the vanadium content. However, an increase of vanadium content produces a decrease of surface area and porous volume (Table 1). Given that the catalytic reaction is a balance of several factors, conversion

results must be carefully analyzed. Thus, at *t*=0, although the vanadium percentage of **V25-PPH** sample is 10% of the **NT-5PPH** solid, it presents a conversion close to 65% to that observed for **NT-5PPH**, due to the highest surface area and porosity, and the inner active phase is accessible thorough of galleries to H₂S molecules. Analogously, the sample **V2-PPH**, with a minor V surface percentage than that of **Vw-PPH** or **NT-5PPH**, presents a higher conversion due to the accessibility to the vanadium located in the galleries.

For the **Vw-PPH** sample, the total vanadium content (Table 1) is lower than that for **V2-PPH**, but this vanadium is mainly presented as V₂O₅ crystallites. Moreover, although **Vw-PPH** sample presents high surface area and porosity, the presence of vanadium in the galleries is lower because this is mainly outside as V₂O₅ crystallites (with surface V-content of 6.5 and 8.9 wt% in samples **V2-PPH** and **Vw-PPH**, respectively) (Table 1). Thus, for the **Vw-PPH** and **NT-5PPH** samples, the active vanadium is located at the surface of the PPH particles mainly as V₂O₅ crystallites and consequently both shows similar V surface percentages and catalytic performance.

Fig. 6 shows the variation of the catalytic activity in H₂S oxidation with the V-content (Fig. 6a) or the surface vanadium content (Fig. 6b) for catalysts prepared in water or *n*-propanol. In all cases, the contact time was varied in order to achieve an initial conversion of H₂S of ca. 40%. A good correlation between the catalytic activity for H₂S oxidation and the surface V-content of catalyst can be seen independently of the catalyst preparation procedure (Fig. 6b). However, when considering the V-content of catalyst, it can be seen that the sample prepared with TEOS in H₂O, i.e. sample **Vw-PPH**, shows a higher catalytic activity to those prepared in *n*-propanol (Fig. 6a). Thus, an effective dispersion of vanadium on the catalyst surface favors a higher catalytic activity.

On the other hand, relatively fast catalyst decay is observed for samples prepared in *n*-propanol with a Si/V ratios of 25–5, while the loss of H₂S conversion with the time of steam is very low in samples with lower Si/V. In this way, the H₂S conversion decreases from ca. 95% (at TOS of 5 min) to ca. 87% (at TOS of 800 min). Similar conclusion can be suggested from the catalytic results obtained over **Vw-PPH** and **NT-5PPH** catalysts, although their catalytic activities depend on the accessible V-sites.

Isolated and polymeric V-species can be considered as active and selective in partial oxidation of H₂S in agreement to previous results [10–13], although catalysts presenting V₂O₅ crystallites [4–9] seems to be also active and selective. However, these results depend on the characteristics of the support, and in the case of TiO₂ the solid state reaction of V₂O₅ and TiO₂ favors a clear decrease of

the catalytic activity at high V-loadings [10,11]. In our case, it can be concluded that both the catalytic activity and the catalyst stability are favored over V_2O_5 -containing catalysts. Maybe, the presence of $V^{5+}-O-V^{5+}$ pairs in V_2O_5 crystallites can facilitate a fast oxygen transport from the bulk of the catalysts favoring a lower reduction of surface of the catalyst and a better stability during the partial oxidation reaction. In addition, no solid state reaction between vanadium oxide and the metal oxide support permits to obtain V_2O_5 crystallites with relatively low crystal size.

We must indicate that SO_2 (with selectivity to SO_2 lower than 3%) is observed in the first minutes of the reaction. However, a selectivity to sulphur of ca. 99% is observed in all the catalysts studied at higher time on stream. This is in agreement to previous results in which V-containing materials have been proposed as active and selective catalysts in the partial oxidation of H_2S to elemental sulphur [2–8].

Finally, we must indicate that the loss of catalytic activity observed in these catalysts (Fig. 5) can be recuperated by oxidizing them at $550^\circ C/3$ h in air. At this point we can inform that recent results carried out in our laboratory suggest the formation of a partially reduced vanadium oxide during the reaction, which can be restored in the presence of pure air [22].

4. Conclusions

In conclusion, vanadium oxide-containing mesoporous materials, based on a surfactant expanded zirconium phosphate with silica galleries into the interlayer space, named porous phosphate heterostructure (PPH), are active and selective catalysts for the partial oxidation of H_2S to elemental sulphur. However, the catalytic behavior of these catalysts strongly depends on both the catalyst preparation procedure and vanadium contents. In this way, effective catalysts can be achieved by using TEOS and vanadium oxytripropoxide in *n*-propanol with Si/V ratios lower than 5.

Active and selective V-containing catalysts can also be prepared by using TEOS as an aqueous medium or without the presence of TEOS, although the dispersion of vanadium strongly depends on the catalyst preparation procedure. In this way, the catalyst prepared with TEOS in an aqueous medium shows the higher V-surface concentration at the lower V-content in bulk. This permit to achieve relatively higher catalytic activity for H_2S oxidation than those achieved over samples prepared in *n*-propanol.

According to the characterization results, V_2O_5 crystallites can be proposed as active and selective crystalline phase in the partial oxidation of H_2S . Moreover, the catalytic activity of these catalysts is related to the number of accessible V-sites, which is more favored in the case of catalysts prepared with TEOS in aqueous or *n*-propanol medium and less favored in the sample prepared without TEOS.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support from CICYT, Spain (NAN20004-09267-C01 and NAN2004-09267-C03-02). MDS thanks a fellowship from the Universidad Politécnica de Valencia.

References

- [1] A. Pieplu, O. Saur, J.C. Lavalley, Catal. Rev. Sci. Eng. 40 (1998) 409.
- [2] J.H. Uhm, M.Y. Shin, J. Zhidong, J.S. Chung, Appl. Catal. B 22 (1999) 293.
- [3] A.A. Davydov, V.I. Marshneva, M.L. Shepotko, Appl. Catal. A 244 (2003) 93.
- [4] M.Y. Shin, C.M. Nam, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. A 211 (2001) 213.
- [5] P. Kalinkin, O. Kovalenko, O. Lapina, D. Kjabibulin, N. Kundo, J. Mol. Catal. A 178 (2002) 173.
- [6] M.Y. Shin, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. B 30 (2001) 409.
- [7] M.W. Song, M. Kang, K.L. Kim, React. Kinet. Catal. Lett. 78 (2003) 365.
- [8] K.T. Li, T.M. Chien, Catal. Lett. 57 (1999) 77.
- [9] N.M. Dobrynkin, A.A. Davydov, M.V. Batygina, A.A. Budneva, Russ. J. Phys. Chem. 72 (1998) 1027.
- [10] M.I. Kim, W.D. Ju, K.H. Kim, D.W. Park, S.S. Hong, Stud. Surf. Sci. Catal. 159 (2006) 225.
- [11] M.I. Kim, D.W. Park, S.W. Park, X. Yang, J.S. Choi, D.J. Suh, Catal. Today 111 (2006) 212.
- [12] J.D. Lee, G.B. Han, N.-K. Park, S.O. Ryu, T.J. Lee, J. Ind. Eng. Chem. 12 (2006) 80.
- [13] K.V. Bineesh, D.R. Cho, S.Y. Kim, B.R. Jermy, D.W. Park, Catal. Commun. 9 (2008) 2040.
- [14] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D. Eliche-Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J. Mater. Chem. 15 (2005) 3466.
- [15] J. Jiménez-Jiménez, P. Maireles Torres, P. Olivera Pastor, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez López, Langmuir 13 (1997) 2857.
- [16] I.E. Wach, G. Deo, B. Wenchuysen, M.A. Andreini, M.A. Vuurman, M. De Boer, M.D. Amiridis, J. Catal. 161 (1996) 211.
- [17] M.D. Argile, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 208 (2002) 139.
- [18] S.H. Lee, H.M. Cheong, M.J. Seong, P. Liu, C. Edwin, A. Mascarenhas, J. Roland, S.K. Deb, Solid State Ionics 165 (2003) 111.
- [19] R. Piazuelo, E. Rodríguez-Castellón, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, J. Benavente, Microp. Mesop. Mater. 115 (2008) 23.
- [20] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sool, K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992.
- [21] N. Alov, D. Kutsko, I. Spirovová, Z. Bastl, Surf. Sci. 600 (2006) 1628.
- [22] Holgado, J.P., Soriano, M.D., Jimenez-Jimenez, J., Jimenez-Lopez, A., Concepción, P., Caballero, A., Rodríguez-Castellón, E., López Nieto, J.M., 3rd. Inter. Congress on Operando Spectroscopy, Rostock-Warnemünde, 2009, P4–07.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Operando XAS and Raman study on the structure of a supported vanadium oxide catalyst during the oxidation of H₂S to sulphur

J.P. Holgado^a, M.D. Soriano^b, J. Jiménez-Jiménez^c, P. Concepción^b, A. Jiménez-López^c, A. Caballero^a, E. Rodríguez-Castellón^c, J.M. López Nieto^{b,*}

^a Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla and Dep. Química Inorgánica (CSIC-Universidad de Sevilla), Sevilla, Spain

^b Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Campus de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, Spain

^c Dep. Química Inorgánica, Universidad de Málaga, Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 1 April 2010

Keywords:

Operando
RAMAN
EXAFS
XANES
Partial oxidation of hydrogen sulphide
Vanadium oxides supported on
mesoporous zirconium phosphate

ABSTRACT

The modification of crystalline phases of a vanadium oxide supported on mesoporous zirconium phosphate during the partial oxidation of H₂S to sulphur has been studied by using an *operando* Raman-GC approach and XAS in reaction conditions. The catalyst, mainly presenting crystalline V₂O₅, is transformed during the oxidation of H₂S at 200 °C, presenting crystals of V₄O₉, which is identified by the presence of a band at ca. 900 cm⁻¹ in the Raman spectra (using a 785 nm line of an Argon ion laser) and by the presence of a pre-edge at 5469.8 eV (and a main-edge at 5482.2 eV) in XANES spectra. At the same time, it is observed a high conversion of H₂S to sulphur (the main reaction product) and SO₂ (as minority). Both activity and selectivity depend on the time on stream. In this way, the selectivity to SO₂ decreases from ca. 5 to 1% with the time on stream. This change could be explained on the basis of the nature of V-species: the initial presence of V⁵⁺–O–V⁵⁺ pairs and the appearance of V⁵⁺–O–V⁴⁺ pairs at high time on stream.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Supported vanadium oxide catalysts are interesting in a well number of reactions such as the partial oxidation of hydrocarbons or in the selective reduction of NO_x [1–5]. In addition to the oxidative dehydrogenation of short chain alkanes [4,5], an important effort to study these catalytic systems in the partial oxidation of H₂S to elemental sulphur has been carried out in the last years [6–10]. At the moment, it is known that the characteristics of the metal oxide support and the nature of vanadium species strongly influence the catalytic performance and stability of supported vanadium catalysts during the partial oxidation of H₂S [6–10], although the catalysts could be modified during the reaction depending on the characteristics of catalysts and/or the reaction conditions. In this way, the reducing power of reactants seems to be an important factor in the partial oxidation of H₂S over V₂O₅ catalyst [11]. Thus, it has been reported that a reduced vanadium oxide, achieved by a reduction of V₂O₅ at 600 °C for 24 h, showed a stable reactivity and an excellent conversion of H₂S and selectivity for the elemental sulphur. Recently we have observed how catalysts based in vanadium oxide supported on a mesoporous zirconium phosphate

heterostructure change depending on the V-loading and the reaction conditions [12]. Accordingly, the nature of active and selective sites working during the reaction is still under discussion.

Raman studies have been carried out to determine the structure of vanadium oxide catalysts [13], while X-ray absorption spectroscopy (XAS) have been used to determine the oxidation state and coordination of vanadium-based catalysts [14]. More recently, they have been also used in *operando* conditions in order to clarify the nature of active and selective sites [15–17].

In the present paper we show for the first time an X-ray absorption spectroscopy (XAS) and Raman study, both working in *operando* conditions, on the selective oxidation of H₂S to sulphur using a vanadium oxide supported on a mesoporous zirconium phosphate heterostructure as catalyst. In addition, the reduction or reoxidation of catalyst after the catalytic test has been also studied.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

A vanadium oxide supported on mesoporous zirconium phosphate (with 12 wt% of V-atoms, named as 12VO_x/MZP) has been prepared by the wet-impregnation method of the mesoporous zirconium phosphate (MZP, *S*_{BET} = 556 m²/g), using an aqueous solution of ammonium metavanadate. The mixture was rotae-

* Corresponding author. Fax: +34 963877809.
E-mail address: jmlopez@itq.upv.es (J.M.L. Nieto).

vaporated until complete dryness, dried overnight at 100 °C and then calcined at 550 °C for 6 h. The resulting catalyst presents a surface area of 90 m² g^{−1}. The mesoporous zirconium phosphate heterostructure, MZP ($S_{\text{BET}} = 556 \text{ m}^2/\text{g}$), was prepared according to a previously reported preparation procedure [18].

For comparison, commercial VOSO₄·3H₂O (Aldrich), V₂O₅ and V₄O₉ have been also used. V₂O₅ has been prepared from ammonium metavanadate by calcination in air at 550 °C for 1 h. A V₄O₉ sample has been prepared according to the preparation procedure previously described [19]. The sample shows an X-ray power diffraction pattern with lines at $2\theta = 13.7, 21.6, 27.7, 28.1, 33.9, 35.5, 35.7, 41.2, 53.2, 56.0^\circ$ in agreement to that previously reported for pure V₄O₉ [JCPDS-23-720].

2.2. Catalyst characterization

The *operando* FT-Raman spectra were recorded with an “in via” Renishaw spectrometer, equipped with a microscope (Olympus). The samples were excited by the 785 nm line of an Argon ion laser (Spectra Physics Model 171) with a laser power of 2.5 mW. Spectra were collected using a backscattering geometry with a 180° angle between the illuminating and the collected radiation. A micro quartz reactor (i.d. 6 mm, length 200 mm) located in a furnace has been used for in situ Raman studies. The furnace is provided with a small hole in order to allow focalization on the sample with the laser spot (spatial resolution of approx. 1.5 μm). The reactor was positioned below the microscope objective, using a ×50 long working distance objective (WD = 10.6 mm). The flow of the reactant has been controlled by mass flow controllers using a total flow of 65 ml/min, with a H₂S/air/N₂ molar ratio of 1.2/5.0/93.8. The reaction has been performed on 50 mg of catalysts powder at a reaction temperature of 200 °C. Analysis of reactants and reaction products was carried out on-line using gas chromatography and two different chromatographic columns (Molecular Sieve 5 Å and Porapak T). The gas line after the reactor has been heated to 150 °C in order to avoid condensation of sulphur. Previous to venting the gases sulphur has been collected on a cold trap.

Vanadium K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements were performed at the beamline X10DA (superXAS) located at the Swiss Light Source (SLS), Villigen, Switzerland, using a Si(110) monochromator. The measurements were performed in transmission mode using ion chambers filled with Ar/N₂ as detectors. A modified commercial infrared (Specac) cell, equipped with

Kapton windows was used for in operando measurements. Typically, 50 mg of catalyst powder were pressed in a stainless steel sample holder in order to obtain self-supported discs of samples with appropriated transmission properties. Due to formation of sulphur in the reaction, heating of pipes after the cell is necessary, to avoid the condensation of this element. Collection of formed sulphur in the reaction will be done in a cold trap previous to vent the gases into the exhaust. Mass flow controllers were used for dosing the gases to the cell, using a total flow of 100 ml/min, with H₂S/O₂/He molar ratio of 1/1/98. For comparison, the spectra of catalyst before and after the catalytic tests have been also achieved at room temperature in helium. The XAS spectra were analyzed using the IFEFFIT programs package [20]. A factor of k^2 was used for obtaining the Fourier Transforms (FT) of the EXAFS region of the spectra.

The catalytic tests were carried out in a fixed-bed tubular reactor at 200 °C and atmospheric pressure, 50 mg of catalyst and a H₂S/air/He mixture with a molar composition of 1.25/5.0/93.8 and a total flow of 130 ml min^{−1}. The analysis of reactants and products has been carried out using the same procedure to that described previously for the *operando* Raman study.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of catalysts before and after catalytic tests

Fig. 1 shows the XRD (Fig. 1A), and Raman (Fig. 1B) and XANES (Fig. 1C) spectra of supported catalyst (12VO_x/MZP sample) before and after the catalytic test. For comparison, the corresponding spectra of the as-synthesized V₄O₉ are also included (Fig. 1, patterns c and spectra f and i). We must indicate that the used supported catalyst was recovered after a time-on-stream 300 min. During the catalytic test the H₂S conversion decreased from ca. 80 to 63%, while the selectivity to elemental sulphur was higher than 99%.

The XRD patterns of fresh catalysts shows the presence of V₂O₅ [JCPDS: 41-1426] and ZrP₂O₇ [JCPDS: 85-896]. When comparing to those achieved from used catalysts (Fig. 1A, pattern b) and pure V₄O₉ (Fig. 1A, pattern c), it can be concluded the disappearance of V₂O₅ and the formation of V₄O₉ [JCPDS: 23-720] after the catalytic tests [12].

On the other hand, fresh catalyst is characterized by the presence of bands at 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 and 159 cm^{−1}

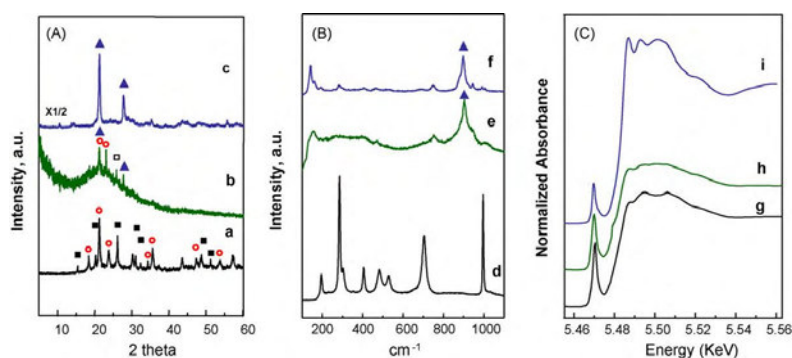


Fig. 1. XRD (A), Raman (B) and XANES (C) results of fresh (a, d and g) and used (b, e and h) supported vanadium oxide catalyst (12VO_x/MZP). For comparison, the corresponding spectra of the as-synthesized V₄O₉ are also included (c, f and i). Symbols: V₂O₅ (■); ZrP₂O₇ (●); V₄O₉ (▲); elemental sulphur (□). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

Table 1
Pre-edge and main peak observed in XANES spectra of $12\text{VO}_x/\text{MZP}$ catalysts and references.

Sample	Treatment ^a	Pre-edge peak position (eV)	Main-edge position (eV)	Δ (eV) ^b
V_2O_5	He/rt	5470.6	5483.7	13.1
V_4O_9	He/rt	5469.8	5482.2	12.4
VO_2	He/rt	5469.8	5480.1	10.3
$12\text{VO}_x/\text{MZP}$	He/rt	5470.4	5483.2	12.8
$12\text{VO}_x/\text{MZP}$	He/200 °C	5470.4	5482.9	12.5
$12\text{VO}_x/\text{MZP}$	RC, after a TOS of 120 min	5469.9	5482.1	12.2

^a Treatment of samples: in Helium at room temperature (rt) or at 200 °C; in reaction conditions (RC) as in Fig. 2.
^b Difference between main-edge position and pre-edge peak position.

in the Raman spectrum, which indicate the presence of crystalline V_2O_5 [13] (Fig. 1B, spectrum d). However the presence of isolated vanadium species on the surface of the support as minority cannot be ruled out. After the catalytic tests the Raman spectrum of catalyst changes (Fig. 1B, spectrum e). Thus, a band at ca. 900 cm^{-1} is observed in used catalysts, while the main features of the bands related to V_2O_5 crystallites are not observed. This spectrum is very similar to that achieved with the as-synthesized V_4O_9 (Fig. 1B, spectrum f), which is also in agreement to one reported by Nilsson et al. [21] during the study of the propane ammoxidation over V_2O_5 and one recently proposed from our group for this type of catalysts during the partial oxidation of H_2S [12].

We must indicate that the Raman band at ca. 900 cm^{-1} characteristic of V_4O_9 [20] is only observed when excited with radiation of 785 nm while not observed when using an excitation wavelength of 514 nm [22]. This effect, explained by resonance effects in reduced vanadium oxides, makes their characterization possible by properly selecting the laser excitation wavelength. Similar resonant effects have already been observed by Mestl et al. [23,24] in partially reduced molybdenum oxide.

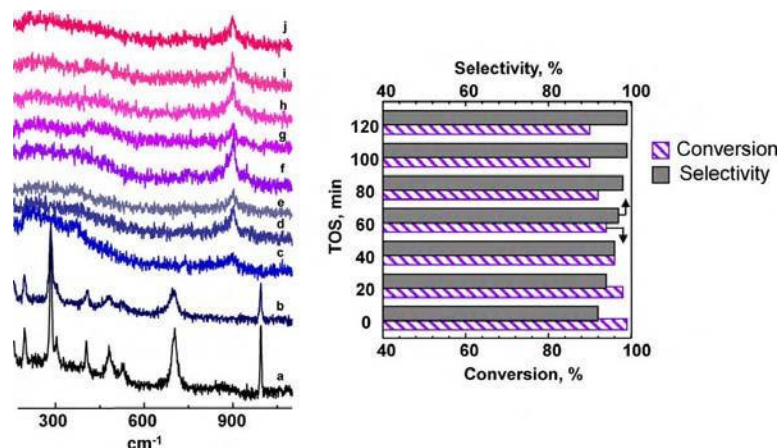


Fig. 2. Operando Raman spectra (left) of $12\text{VO}_x/\text{MZP}$ catalyst during partial oxidation of H_2S and the corresponding catalytic results, i.e. H_2S conversion (hatched bars) and selectivity to elemental sulphur (solid bars). Spectra: (a) at r.t. in He; (b) at 200 °C in He; (c) during reaction at a TOS of 15 min; (d) during reaction at a TOS of 30 min; (e) during reaction at a TOS of 45 min; (f) during reaction at a TOS of 60 min; (g) during reaction at a TOS of 75 min; (h) during reaction at a TOS of 90 min; (i) during reaction at a TOS of 120 min; (j) during reaction at a TOS of 180 min. Reaction conditions: 50 mg of catalyst, total flow 65 ml min^{-1} ; $\text{H}_2\text{S}/\text{air}/\text{He}$ molar ratio of 1.2/5.0/93.8. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

Fig. 1C shows the V K-edges XANES spectra of catalyst before (Fig. 1C, spectrum g) and after the catalytic test (Fig. 1C, spectrum h), as well as the spectrum achieved with the as-synthesized V_4O_9 (Fig. 1C, spectrum i). For comparison, the pre-edge features for the XANES spectra are shown in Table 1. According to previous XANES results of V-based compounds [14], it can be concluded that V_2O_5 is mainly present in fresh catalyst while V_4O_9 seems to be the main phase in the used catalyst. In this case, the V_4O_9 phase in the catalyst seems to be more amorphous than the massive oxide phase, according to the more attenuated oscillations observed by XAS.

3.2. Raman study on catalysts during the H_2S partial oxidation

Fig. 2 shows *operando* Raman spectra and their on-line simultaneous catalytic results for sample $12\text{VO}_x/\text{MZP}$ during the selective oxidation of H_2S with time on stream, TOS, from 0 to 180 min.

The Raman spectrum of the sample at 200 °C in helium shows the same bands to that obtained for fresh catalyst (bands at 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 and 159 cm^{-1}) indicating the presence of bulk V_2O_5 (Fig. 2, spectrum b). However, after some minutes in contact with the reaction mixture, the bands related to V_2O_5 disappear appearing a band at ca. 900 cm^{-1} (Fig. 2, spectra c to j). The band at ca. 900 cm^{-1} , observed during all the experiment (after 180 min of time on stream), was also observed during the characterization of the catalyst after a catalytic tests in a fixed-bed reactor. Thus, and according to that previously indicated, the band at ca. 900 cm^{-1} can tentatively be assigned to V_4O_9 [21]. In addition, we can also conclude that this non-stoichiometric vanadium oxide is formed during the partial oxidation of H_2S at 200 °C.

On the other hand, Fig. 2 also shows the catalytic results obtained during the *operando* Raman-GC measurements. It can be seen that the conversion of H_2S decreases from 99 to 90% after 120 min. In this way, we must indicate that a similar behavior is also observed when the catalytic tests were carried out in a fixed-bed reactor.

In all cases, sulphur has been the main reaction product while SO_2 was observed as minority. However, a small difference in the

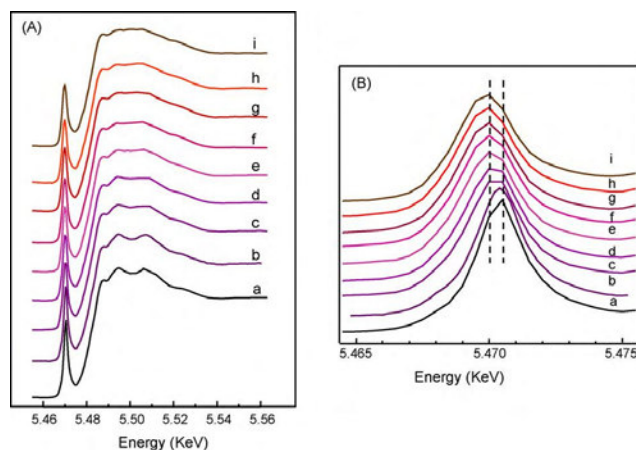


Fig. 3. Normalized absorption spectra (XANES) for the $12\text{VO}_x/\text{MZP}$ catalyst at different time on stream (A). For comparison, the enlarged pre-edge region of V–O bond is also included (B). Spectra: at room temperature in He (a); at 200°C in He (b); spectra in reactions conditions at a TOS (in min) of 15 (c), 30 (d), 45 (e), 60 (f), 75 (g), 90 (h) and 120 (i).

S/ SO_2 ratio is also observed with the time on stream. Thus, an initial selectivity of ca. 8% was observed for SO_2 although it decreases with time on stream until selectivity to SO_2 lower than 1% at a TOS of 120 min. In an opposite trend, the initial selectivity to elemental sulphur of ca. 92% increases until 99% after 120 min of time on stream.

3.3. XANES/EXAFS measurements during the H_2S partial oxidation

Fig. 3 shows the XANES spectra of $12\text{VO}_x/\text{MZP}$ catalyst during the treatment at 200°C , while Table 1 shows the pre-edge peak position, the main-edge position as well as the difference between main-edge and pre-edge position in fresh and used catalysts. For comparison, Fig. 4 shows the XANES spectra of reference compounds, i.e. V_2O_5 , during the partial oxidation of H_2S .

In the case of $12\text{VO}_x/\text{MZP}$ catalyst, it can be seen that in a He stream at room temperature (r.t.) or 200°C the XANES spectra indicate the presence of bulk V_2O_5 (Fig. 3, spectra a and b, respectively), which is characterized by a pre-edge position at 5470.6 eV and a main-edge peak at 5483.7 eV. However, the XANES spectra are clearly modified during the reaction at 200°C , and completely different XANES spectra are observed after the first 30 min of time on stream. Thus, the pre-edge peak shifts from 5470.4 (Fig. 3, spectrum b) to 5469.9 eV (Fig. 3, spectrum d). At the same time, the main-edge position shifts from 5483.2 (in helium at room temperature) to 5482.9 (in Helium at 200°C) and finally to 5482.1 eV (when obtained in reaction conditions after a time of stream of 120 min, Fig. 3, spectrum g). This final spectrum is quite similar to that of the V_4O_9 (Fig. 1, spectrum f) suggesting that a partial reduction of V(V) to V(IV) species has occurred during the reaction.

The XANES spectrum of pure V_2O_5 shows a similar behaviour during the treatment with a reaction mixture (Fig. 4). Thus, V_2O_5 is clearly modified when in reaction conditions in the same way than that observed in supported catalyst. At this point we must indicate that the XANES spectrum of pure V_4O_9 remains mainly unmodified (spectrum not shown), presenting a great stability of this mixed valence compound in reaction conditions. So, after about 2 h of time on stream, the XANES of all three samples (catalyst and

reference materials) are similar, with the pre-edge peak shifted to about 5469 eV, with the main-edge located at 5481 eV. The fact that in all cases the final spectra are quite similar to that of the V_4O_9 shows that a partial reduction of V(V) to V(IV) species occurs in reaction conditions. These results are in agreement to the Raman spectrum achieved in the same conditions.

These assertions are fully confirmed by the results obtained by Fourier Transforming the EXAFS region of the XAS spectra. Fig. 5 shows the Fourier Transforms (FTs) obtained from the EXAFS spectra of the sample during the He treatment at 200°C and after 2 h of reaction. For comparison Fig. 6 shows the EXAFS spectra achieved with V_2O_5 (Fig. 6A) and V_4O_9 (Fig. 6B) after the same treatments. Due to the high complexity of the vanadium oxides coordination shells, with four different V–O shells between 1.60 and 1.91 Å, and three V–V distances at 3.15–3.65 Å, no fitting procedure of the signals have been accomplished. However, a direct comparison with the FT of the vanadium oxides references allows us to establish that in all cases, the FTs after reaction are similar to the V_4O_9 reference, with two peaks centered at about 1.25 and 1.95 Å, respectively. The fact that the peaks in the supported catalyst are wider than in the vanadium oxides references is related to a more heterogeneous and disordered state of the supported phases, an effect frequently observed in many supported catalytic systems [25]. This finding totally confirms the previous conclusion from the XANES spectra that the bulk V_2O_5 , originally presents in the catalysts, and even the V_2O_5 reference, are partially reduced to a V_4O_9 -like phase, which remains stable all along the catalytic reaction (Fig. 6B).

3.4. General remarks

It is known that the catalytic performance of supported vanadia catalysts strongly depends on the supports and the V-loading, which determine the nature of V-species [12]. In this way, it has been reported that catalysts presenting V_2O_5 crystallites are more active and present lower catalyst decay than catalysts presenting isolated vanadium species on the surface of the support. For this reason, the catalytic behavior of our catalyst can be related to the presence of V_2O_5 crystallites, although the contribution of surface vanadium species cannot be completely ruled out.

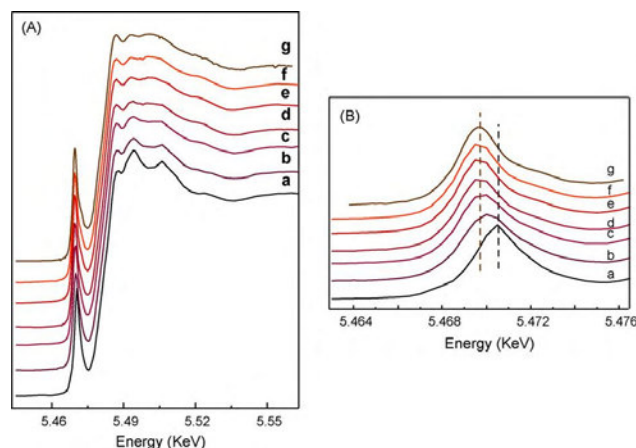


Fig. 4. Normalized absorption spectra (XANES) for the V_2O_5 catalyst at different time on stream (A). For comparison, the enlarged pre-edge region of V–O bond is also included (B). Spectra: at 200 °C in He (a); spectra in reactions conditions at a TOS (in min) of 15 (b), 30 (c), 45 (d), 60 (e), 75 (f), 90 (g).

The Raman and XAS results of our catalysts before and after the catalytic tests show the transformation of catalyst by changing the nature of crystalline phases in fresh (V_2O_5) and in used (V_4O_9) catalyst. Thus, one could propose the formation of a partially reduced V-compound during the catalytic tests as a consequence of the catalyst reduction. However, the extension of the partial reduction of V_2O_5 crystallites cannot be directly determined by the characteri-

zation of used catalysts since this could be also reoxidized during the characterization step.

In this way, we must remember that VO_2 or V_2O_3 have been proposed as the final crystalline phase formed during the oxidation of H_2S at 235 or 335 °C over pure V_2O_5 or V/SiO_2 catalysts [6]. However, they are not observed in our case. For this reason, we considered that a study on the catalyst modification during the reaction should be performed more effectively by using the same characterization techniques in *operando* condition.

The characterization results carried out by Raman and EXAFS-XANES in *operando* conditions confirm that V_4O_9 is mainly formed during the reaction and it remains in the catalyst after the catalytic tests. At this point we must indicate that V_4O_9 can be easily formed by treating V_2O_5 with sulphur [26], and it is an intermediate product during the preparation of vanadium nitrides [27]. In fact, by the temperature-programmed reaction of V_2O_5 with NH_3 the following sequence has been proposed: $V_2O_5 \rightarrow V_4O_9 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO_{0.9}$, last being transformed by the topotactic substitution of nitrogen for oxygen.

It has been proposed that the selective oxidation of H_2S is carried out by a redox mechanism involving lattice oxygen [6–10]. Our results suggest that the catalyst reoxidation could be the determining-reaction step, favoring a partial reduction of the catalyst. However, $V^{5+}-O-V^{4+}$ pairs can be proposed as the active and selective sites in steady-state conditions since a high selectivity to elemental sulphur is achieved over partially reduced catalysts (i.e. V_4O_9 with $V^{5+}-O-V^{4+}$ pairs) instead of over total oxidized catalyst (i.e. V_2O_5 with $V^{5+}-O-V^{5+}$ pairs).

On the other hand, the different oxidation state observed in our catalyst, but also in V_2O_5 after the reaction, with respect to that proposed by Shin et al. [6] can be explained by the different reaction conditions used in each case. Thus, Shin et al. observed VO_2 and VO_3 when the reaction is carried out at 325 °C and a H_2S/O_2 ratio of ca. 2 in the presence of NH_3 and steam and a time of stream of 20 h [6]. It is clear that in the last conditions a higher reduction should be achieved. In this way, it has been proposed that the catalytic performance of V-based catalysts strongly depends on the reductor character of the reaction mixture [11], the reducing power of reactants being the most important factor in the selective

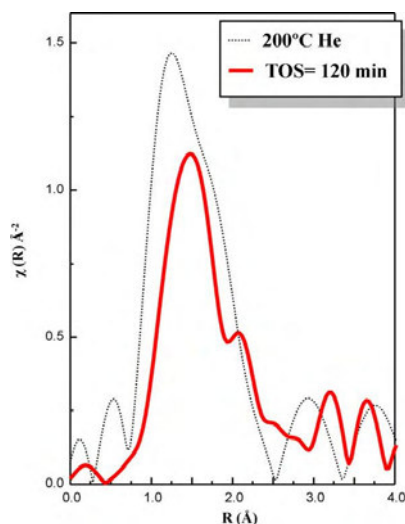


Fig. 5. Fourier transforms of the EXAFS region obtained for the $12VO_x/MZP$ catalyst before (dashed line) and after a treatment in reaction conditions at a TOS of 120 min (solid line). Reaction conditions as in Fig. 3.

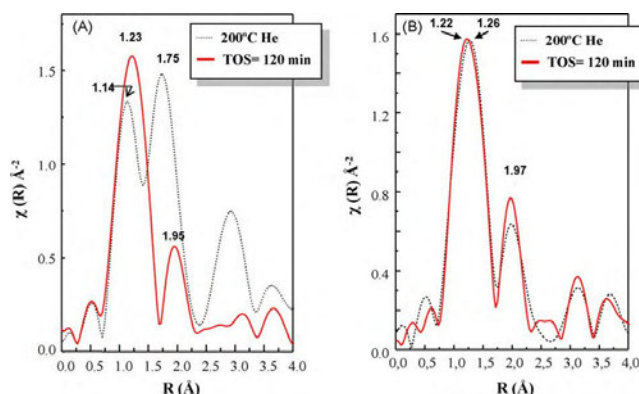


Fig. 6. Fourier transforms of the EXAFS region obtained for the V_2O_5 (A) and V_4O_9 (B) catalyst before (dashed line) and after a treatment in reaction conditions at a TOS of 120 min (solid line). Reaction conditions as in Fig. 3.

oxidation of H_2S . For this reason, it is evident that the nature of crystalline phases in the catalyst could be changed when using reaction mixtures with a high reductor character and/or when working at different reaction temperature. However, in the reaction conditions studied here, the catalysts achieved a steady-state condition when forming the partially reduced phase.

4. Conclusions

In this paper we have studied the modification of a V-based catalyst (a vanadium oxide supported on a mesoporous zirconium phosphate, 12 wt% of V-atoms) during the selective oxidation of H_2S to sulphur by *operando* Raman and EXAFS-XANES. These results have been compared with those carried out with a used catalysts. In addition, and for a better understanding, we have also follow the modification of pure V_2O_5 and V_4O_9 during the catalytic test.

According to the results presented here bulk V_2O_5 which is mainly observed in the fresh supported catalysts, is clearly transformed into a like- V_4O_9 phase during the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulphur at 200 °C, confirming previous results obtained during the characterization of used catalysts [12]. This like- V_4O_9 phase is characterized by the presence of a band at ca. 900 cm^{-1} in the Raman spectrum (achieved with 785 nm line of an Argon ion laser) and a pre-edge peak at 5469.9 eV and a main-edge at 5482.1 eV in the XANES spectrum (achieved in vanadium K-edge X-ray absorption spectroscopy).

On the other hand, this like- V_4O_9 phase is also observed when the *operando* XAS study is carried out by using pure V_2O_5 as catalyst. However, no changes were observed in the nature of the catalyst when pure V_4O_9 was used as catalyst. These results are in good agreement to those achieved during the characterization of an used catalyst confirming a partial reduction of catalyst during the catalytic test for the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulphur.

This conclusion is quite different to those previously proposed over V_2O_5 and SiO_2 -supported vanadium catalysts, suggesting that the reaction conditions, i.e the reduction power of the fed and/or the reaction temperature, are a key element in the transformation of the active phase.

Finally, it is also observed that the selectivity to sulphur increases when increasing the formation of V_4O_9 in the catalyst. May be, the presence of $V^{5+}-O-V^{4+}$ pairs (as proposed in V_4O_9) instead of $V^{5+}-O-V^{5+}$ pairs (as proposed in V_2O_5) favors a higher

selectivity to partial oxidation products (i.e. sulphur). In this sense, the formation of more oxidized products (i.e. SO_2) in addition to sulphur seems to be more favored in oxidized catalysts but decay with the time of stream in catalytic tests.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support from CICYT, Spain (NAN20004-09267-C03-01 and NAN2004-09267-C03-02). We also thank Swiss Light Source (SLS) at the Paul Scherrer Institut (Proposal 20081090).

References

- [1] J.M. López Nieto, Top. Catal. 41 (2006) 3.
- [2] J.N.J. van Lingen, O.L.J. Gijzen, B.M. Weckhuysen, J.H. van Lente, J. Catal. 239 (2006) 34.
- [3] I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, Appl. Catal. A 157 (1997) 67.
- [4] T. Blasco, J.M. López Nieto, Appl. Catal. A 157 (1997) 117.
- [5] F. Cavani, N. Ballarín, A. Cericola, Catal. Today 127 (2007) 113.
- [6] M.Y. Shin, Ch.M. Nam, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. A 211 (2001) 213–225.
- [7] M.Y. Shin, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. B 30 (2001) 409.
- [8] M.W. Song, M. Kang, K.L. Kim, React. Kinet. Catal. Lett. 78 (2003) 365.
- [9] M.I. Kim, W.D. Ju, K.H. Kim, D.W. Park, S.S. Hong, Stud. Surf. Sci. Catal. 159 (2006) 225.
- [10] K.V. Bineesh, D.R. Cho, S.Y. Kim, B.R. Jermy, D.W. Park, Catal. Commun. 9 (2008) 2040.
- [11] J.D. Lee, N.K. Park, S.O. Ryu, T.J. Lee, Appl. Chem. 8 (2004) 601.
- [12] M.D. Soriano, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto, Appl. Catal. B 92 (2009) 271.
- [13] B.M. Weckhuysen, J.-M. Jehng, I.E. Wach, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7382.
- [14] G. Silversmit, J.A. van Bokhoven, H. Poelman, A.M.J. van der Eerden, G.B. Marin, M.F. Rayniers, R. De Gryse, Appl. Catal. A 285 (2005) 151.
- [15] G. Mul, M.A. Bañares, G. García Cortez, B. van der Linden, S.J. Khatib, J.A. Moulijn, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 4378.
- [16] A. Bruckman, Chem. Commun. (2005) 1761.
- [17] S.T. Tinnemans, J.G. Mesu, K. Kervinen, T. Visser, T.A. Nijhuis, A.M. Beale, D.E. Keller, A.M.J. van der Eerden, B.M. Weckhuysen, Catal. Today 113 (2006) 3.
- [18] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D. Eliche-Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J. Mater. Chem. 15 (2005) 3466–3472.
- [19] T. Miyake, T. Doi, Appl. Catal. A 131 (1995) 43.
- [20] M. Newville, J. Synchrotron Rad. 8 (2001) 322.
- [21] R. Nilsson, T. Limblad, A. Andersson, J. Catal. 148 (1994) 501.
- [22] Y. Zang, M. Meisel, A. Martin, B. Lücke, K. Witke, K.-W. Brzeinka, Chem. Mater. 9 (1997) 1086.
- [23] G. Mestl, J. Raman Spectrosc. 33 (2002) 333.
- [24] M. Dietler, G. Weinberg, G. Mestl, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 812.
- [25] D.C. Koningberger, R. Prins, X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Wiley, New York, 1988.
- [26] G. Grymonprez, L. Fiermans, J. Vennik, Acta Cryst. A 33 (1977) 834.
- [27] H. Kwon, S. Choi, L.T. Thompson, J. Catal. 184 (1999) 236.

Partial Oxidation of H₂S to Sulfur Over Mo and/or W-Containing Bronzes with a TTB-Structure

M. D. Soriano · P. Concepción · P. Botella ·
José M. López Nieto

Published online: 4 May 2011
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

Abstract Mo- and W-based oxidic bronzes, with and without Te-atoms in framework positions are active and selective, for the partial oxidation of H₂S to sulfur in the 160–220 °C temperature range. The catalysts have been prepared by a hydrothermal synthesis and heat-treated in N₂ at 600 °C, and characterized by several physico-chemical techniques, i.e. AAS, S_{BET}, XRD, SEM-EDX, DR UV–vis and XPS. Te-free catalysts are active, selective and stable for the partial oxidation of H₂S to sulfur. V-atoms in Mo–O–V pairs can be proposed as the active sites. Moreover, Te-containing materials show fast catalyst decay. This catalyst deactivation can be related to the presence of Te⁰ and MoS₂, which are observed in used catalyst.

Keywords Partial oxidation of H₂S · Sulfur · Molybdenum · Tungsten · Mo–V–Te–Nb metal oxides · Tetragonal tungsten bronze

1 Introduction

In the last 10 years, several catalytic systems have been reported for the selective oxidation of H₂S to sulfur [1–3]. From all of these, V-containing catalysts and, especially supported vanadium oxide catalysts, seem to be one of the most active and selective materials [4–14].

Recently, it has been reported that supported vanadia catalysts presenting V₂O₅ crystalline phase could be interesting because they can operate at relatively low temperature (about 200 °C) without apparent catalyst decay [12–14]. In these cases, it has been observed that V₂O₅ crystallites are selectively transformed into V₄O₉ crystals during the partial oxidation of H₂S to sulfur, which is active, selective and stable at reaction temperatures lower than 220 °C [13, 14]. According to these results, the presence of V⁵⁺–O–V⁴⁺ pairs in a non-stoichiometric metal oxide could be the active and selective sites.

Mo-based oxidic bronzes have been recently reported as active and selective in the partial oxidation of short chain alkanes and olefins, although their crystalline structure and composition strongly influence their catalytic behaviour [15–25]. Thus, catalysts presenting the orthorhombic phase, the so-called M1 phase, have been proposed as active and selective in the partial oxidation of both alkane and olefins [15–22], while catalysts presenting hexagonal phase, the so-called M2 phase, are active and selective in olefin partial oxidation [23]. More recently, catalysts presenting tetragonal phase, TTB, have been reported as active and selective in partial oxidation of C₃–C₄ olefins [24, 25]. In all of these cases, Mo⁵⁺–O–V⁴⁺ pairs in a non-stoichiometric metal oxide could be the active and selective sites in partial oxidation reaction, although the presence of Te atoms is a key element in the preparation of selective catalysts for partial oxidation of olefins [24].

In this paper we will present a comparative study on the catalytic behaviour of Mo- and W-based oxidic bronzes, with and without Te-atoms in framework positions, for the partial oxidation of H₂S to sulfur in the 160–220 °C temperature range. The catalysts have been prepared by a hydrothermal synthesis and heat-treated in N₂ at 600 °C,

Dedicated to Professor Robert K. Grasselli on his 80th birthday. An excellent scientist, pioneer in Selective Oxidation Reactions.

M. D. Soriano · P. Concepción · P. Botella ·
J. M. López Nieto (✉)
Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Campus de la
Universidad Politécnica de Valencia, Avda. Los Naranjos s/n,
46022 Valencia, Spain
e-mail: jmlopez@itq.upv.es

and characterized by several physico-chemical techniques, i.e. AAS, S_{BET} , XRD, SEM–EDX, DR UV–vis and XPS. It has been observed that the catalytic behaviour of Mo- and W-based bronzes presenting TTB structure strongly depends on the chemical composition, while the incorporation of Te atoms has a negative influence on catalytic behaviour.

2 Experimental

2.1 Synthesis of the Catalysts

Mo-and/or W-containing catalysts presenting tetragonal tungsten bronze (TTB) structure have been prepared by hydrothermal synthesis (at 175 °C for 48 h) from gels containing $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Aldrich), vanadyl sulphate (Aldrich), niobium oxalate (CBMM), and telluric acid (Aldrich) [24]. The resulting gels with a Mo/W/Nb/V/P/Te atomic ratio of $1/1 - x/0.17/0.20/0.08/y$ ($x = 0-1$; $y = 0-0.08$). The solid obtained was filtered off, washed, dried at 80 °C for 16 h, and finally heat-treated at 600 °C in flowing N_2 for 2 h. The corresponding catalysts will be samples MOX (from $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) or WOX ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), while MT-series will be Te-containing catalysts prepared from $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. On the other hand, MW- and MWT-series will be Te-free and Te-containing catalysts, respectively, prepared from mixtures of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. The main characteristics of the catalysts are summarized in Table 1.

For comparison, a MoVTeNbO catalysts presenting a pseudo-orthorhombic $\text{Te}_{0.33}\text{Mo}_{3.33}$ (with M = Mo and V) structure, the so-called M2 phase, was prepared by evaporation of the corresponding salts [23]. The dried solid was heat-treated at 600 °C in flowing N_2 for 2 h. It will be named as R-1 sample.

2.2 Catalyst Characterization

The surface areas of the catalysts were measured on a Micromeritics ASAP 2000 instrument by adsorption of krypton.

Powder X-ray diffraction patterns (XRD) were collected using an Enraf Nonius FR590 sealed tube diffractometer, with a monochromatic $\text{CuK}_{\alpha 1}$ source operating at 40 kV and 30 mA.

Bulk composition of both as-synthesized and heat-treated samples was determined by inductive coupled plasma (ICP).

Raman spectra were obtained with an “in via” Renishaw spectrometer, equipped with an Olympus microscope. The exciting wavelength was 785 nm from a Renishaw HPNIR laser with a power of ca. 15 mW on the sample [25].

Diffuse-Reflectance (DR) UV–vis spectra were collected on a Cary 5 equipped with a ‘Praying Mantis’ attachment from Harric [25].

Table 1 Characteristics of catalysts

Sample	Te/Mo in gel	W/(Mo + W) in gel	Catalyst composition ^a	S_{BET} ^b	Crystalline phase
Mo/Nb/V/P/Te					
MOX	0	0	1/0.48/0.16/0.11/0	3.0	TTB
MT-1	0.02	0	1/0.39/0.19/0.08/0.02	4.5	TTB
MT-2	0.04	0	1/0.39/0.16/0.08/0.15	4.0	TTB
MT-3	0.08	0	1/0.44/0.15/0.08/0.23	5.0	TTB
Mo/W/Nb/V/P					
MOX	0	0	1/0.48/0.16/0.11	3.0	TTB
MW-1	0	0.25	0.70/0.30/0.41/0.20/0.08	2.0	TTB
MW-2	0	0.50	0.54/0.46/0.41/0.20/0.08	6.8	TTB
MW-3	0	0.75	0.48/0.52/0.55/0.23/0.16	7.7	TTB
WOX	0	1.0	0.0/1.0/0.86/0.29/0.06	9.5	TTB
Mo/W/Nb/V/P/Te					
MT-2	0.04	0	1.0/0.0/0.39/0.16/0.08/0.15	4.0	TTB
MWT-1	0.04	0.25	0.70/0.30/0.41/0.20/0.08/0.03		TTB
MWT-2	0.04	0.50	0.54/0.46/0.41/0.20/0.08/0.06		TTB
MWT-3	0.04	0.75	0.48/0.52/0.55/0.23/0.16/0.04		TTB
MWT-4	0.04	1.0	0.0/1.0/0.86/0.29/0.06/0.13		TTB
Mo/V/Te					
R-1	0.20	0	0.78/0.30/0.31		M2

TTB tetragonal tungsten bronze, M2 pseudo-orthorhombic $\text{Te}_{0.33}\text{Mo}_{3.33}$ (with M = Mo and V) structure

^a Atomic composition was done by ICP of heat-treated samples

^b Surface area in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed on a SPECS spectrometer with a MCD-9 detector and using a non monochromatic AlK α (1486.6 eV) X-ray source. Spectra were recorded using analyzer pass energy of 50 V, an X-ray power of 200 W and under an operating pressure of 10^{-9} mbar. Spectra treatment has been performed using the CASA software. Binding energies (BE) were referenced to C1s at 284.5 eV.

2.3 Catalytic Tests

Catalytic tests for the partial oxidation of H₂S to sulfur were carried out at atmospheric pressure in a fixed-bed quartz tubular flow reactor, at 200 °C temperature. In the main of experiments, a catalyst weight of 0.2 g (40–60 mesh) and a total flow of 130 mL min⁻¹ have been used. In all cases, a H₂S/air/He molar ratio of 1.2/5.0/93.8 was used.

Analysis of reactants and reaction products was carried out on-line using gas chromatography and two different chromatographic columns, i.e. Molecular Sieve 5A and Porapak T [13].

3 Results and Discussion

3.1 Catalyst Characterization

In all cases, solids with low surface area (below 10 m² g⁻¹) have been obtained. Figure 1 shows the XRD patterns of catalysts. The XRD patterns of MT-series and MW-series as well as of MOX and WOX, indicate the presence of TTB structure (JCPDS file No. 80-02136). The XRD patterns of W-free samples, with and without tellurium (Fig. 1), present main peaks at $2\theta = 22.2, 23.3, 26.6,$

30.5, 33.2 and 35.0°. No significant reflection is visible in the low angle zone ($<12^\circ$), indicating that certain extra order in respect to the TTB must occur but only to a low extent.

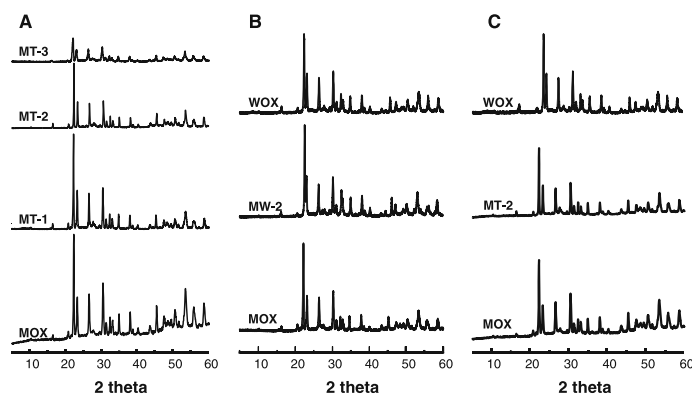
The replacement of Mo by W in the framework results in a shift of the peak positions (Fig. 1b) due to unit cell changes. It is clear that the isomorphic substitution of W for Mo in this catalyst is possible due to the respective ionic radius and coordination [26]. In this way, and due to the slightly larger ionic radius of tungsten the lattice parameters change when increasing its content, i.e., the *a*-axis increases and the *c*-axes decreases.

On the other hand, the XRD pattern of R-1 catalyst, pattern not shown, presenting peaks at $2\theta = 22.0, 28.0, 35.7$ and 45.0° suggests the presence of a hexagonal bronze structure, the so-called M2 phase [23].

Figure 2 shows the Raman spectra of selected catalysts. W-free samples, with and without tellurium (Fig. 2, spectra a and c, respectively), show a shoulder at 976 cm⁻¹ assigned to vibrations of Mo=O double bonds, and intense bands at 932, 863, 820, 743 and 687 cm⁻¹ due to vibrations of Mo–O–X bridges [25]. The Mo-free sample (WOX sample), shows three intense bands at 992 cm⁻¹ (W=O) and 827 and 736 cm⁻¹ (W–O–W) (Fig. 2, spectrum g) [27, 28], while partial substitution of Mo by W shifts these bands to lower frequencies (in the case of W=O double bonds) or higher frequencies (for Mo–O–W and W–O–W bridges) (Fig. 2, spectrum e). We must indicate that the relative intensities of these bands change with composition depending on the W/(Mo + W) ratio.

Figure 3 shows the DR UV–vis spectra of fresh catalysts. Strong differences in the DR UV–vis spectra of MT-series are observed when increasing the Te-content in catalysts (Fig. 3a). The spectra of Te-free sample, i.e.

Fig. 1 XRD patterns of characteristics fresh catalysts in MT-series (a), MW-series (b) and used catalyst (c). Characteristics of catalysts in Table 1



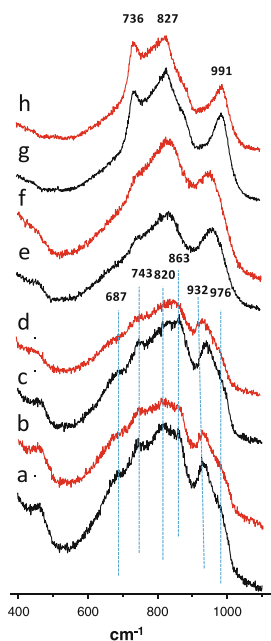


Fig. 2 Raman spectra of fresh (spectra *a*, *c*, *e* and *g*) and used catalysts (spectra *b*, *d*, *f* and *h*): MOX (*a*, *b*); MT-2 (*c*, *d*); MW-2 (*e*, *f*); WOX (*g*, *h*). Used catalysts were studied after 330 min time on stream

MOX, and the sample with low Te content (as MT-1) are characterized by the presence of an intense band at ca. 350 nm which is related to the presence of Mo^{6+} (250–400 nm) [29], V^{5+} (250–450 nm) [30], and Nb^{5+} (235–310 nm) [31]. In addition to these, there are also bands at 550, and 650 nm which suggest the presence of Mo and V in oxidation states lower than 6+ and 5+, respectively [29].

Moreover, strong differences are observed in samples presenting higher Te-contents, i.e. MT-2 and MT-3. Thus, the ratio between the intensity of band at 400 nm and the intensity of band at 550 nm decreases when increasing the Te-content. This is probably a consequence of the presence of amorphous Te–Mo–O mixed oxides, observed previously by high-resolution micrograph [24], which probably favours the presence Mo-species with oxidation state lower than 6+.

In the case of samples with tungsten (WOX sample) or mixtures Mo/W (i.e. MW-2 sample), the corresponding spectra are similar to that observed for W-free samples

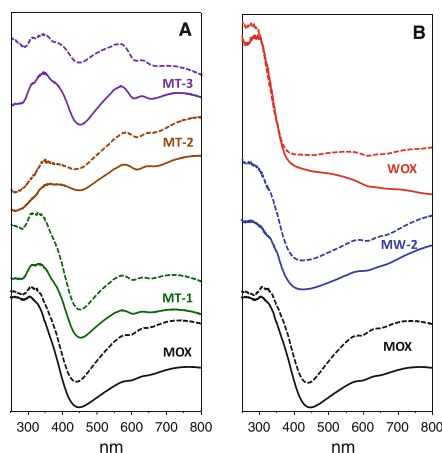


Fig. 3 Diffuse reflectance UV-vis of MT-series (*left*) and MW-series (*right*): Fresh (*thick line*) and used (*dotted line*) catalysts. Characteristics of catalysts in Table 1

(Fig. 3b), since the characteristics bands related to W^{6+} are observed in the 250–400 nm range [32]. Thus, is in agreement to XRD and Raman results, the partial substitution of Mo by W should show only small differences in the corresponding DR UV-vis spectra.

3.2 Partial Oxidation of H_2S

Figure 4 shows the variation of the conversion of H_2S with the time on stream achieved during the partial oxidation of H_2S over TTB-based catalysts at a reaction temperature of 200 °C. In all cases, sulfur and water have been the main reaction products, while SO_2 was only observed as minority (lower than 3%).

Figure 5 presents the variation of the conversion of H_2S and selectivity to sulfur with the Te-content achieved at 200 °C and a time on stream of 120 min. The Te-containing catalysts present high selectivity to sulfur (ca. 100%), while the unpromoted sample presents a selectivity to sulfur of 96%. Moreover, these differences can be explained due to the higher conversion of H_2S achieved over the Te-free MOX sample.

It can be seen that the catalytic activity strongly decreases when increasing the Te-content. According to previous catalytic results for partial oxidation of propylene [24], this behavior may be due to the incorporation of tellurium in the framework of TTB structure (at low Te content) and/or the presence of an amorphous Te–Mo-containing

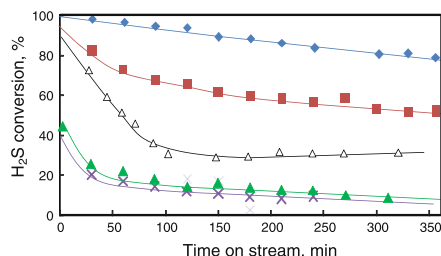


Fig. 4 Variation of the H_2S conversion with the time on stream (TOS) obtained over Te-free (MOX sample) and Te-containing catalysts prepared from $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (MT-series). Reaction conditions: 0.2 g of catalyst; total flow of 130 mL min^{-1} ; $\text{H}_2\text{S}/\text{air}/\text{He}$ molar ratio of 1.2/5.0/93.8 (i.e. $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ ratio of 1/0.9); $\text{W/F} = 31.2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1} \text{ mol}_{\text{H}_2\text{S}}^{-1}$. Symbols: MOX (filled diamond); MT-1 (filled square); MT-2 (filled triangle); MT-3 (cross). For comparison, it has been included the catalytic results obtained over a M2 phase-containing catalyst (R-1 sample) (open triangle)

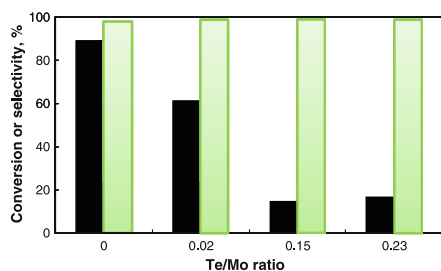


Fig. 5 Variation of the H_2S conversion and selectivity of S with the Te/Mo ratio in catalyst (MT-series) achieved at 200°C and a time on stream of 120 min. Reaction conditions of catalytic tests as in Fig. 4. Conversion (black) and selectivity (green)

phase (at high Te-content), in which active sites could be partially blocked.

However, fast catalyst decay is observed in the case of Te-containing catalysts, which apparently could be related to the presence of tellurium in the catalyst. In this way, and in order to evaluate if the catalyst decay corresponds to the presence of Te on the catalyst surface, a catalyst containing M2 phase, named R1 (active and selective in partial oxidation of propylene), has been also studied. The catalytic results are also presented in Fig. 4. This sample shows a similar behaviour to those achieved over other Te-containing samples, with high selectivity to sulfur (higher of 95%) but with a fast catalyst decay.

On the other hand, it was studied the effect of partial or total replacement of molybdenum by tungsten atoms in

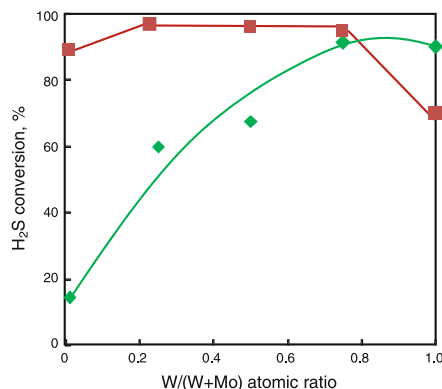


Fig. 6 Variation of the H_2S conversion with Mo/(Mo + W) content of catalyst achieved at 200°C and a time on stream of 120 min over Te-free (MW-series) and Te-containing catalysts (MWT-series). Reaction conditions of catalytic tests as in Fig. 4. Symbols: Te-free (filled square) and Te-containing catalysts (filled diamond)

materials presenting TTB structure. In this case two series of catalysts, i.e. Te-free (MW-series) and Te-containing (MWT-series) samples, were studied. Figure 6 shows the variation of the H_2S conversion with $\text{W}/(\text{Mo} + \text{W})$ atomic ratio, achieved at 200°C and a time on stream of 120 min. The catalytic activity of Mo/W-containing TTB catalysts decreases in the following trend: $\text{MoW} > \text{Mo} > \text{W}$. These results can be explained by considering both the surface area of catalysts and the different activity behavior of Mo- and W-sites. In fact, Mo-sites are more active than W-sites, while W-rich catalysts present higher surface area than Mo-rich catalysts. Accordingly, W/Mo-containing sample, without tellurium atoms, present the higher catalytic activity.

Nevertheless, the incorporation the tellurium in the framework of these catalysts changes also their catalytic behaviour, although the resulting catalytic performance is also a result of the different both the reactivity of Mo- and W-sites and the surface area of catalysts. In fact, a higher dispersion of tellurium in framework positions can be expected in W-containing samples as a consequence of the higher surface area. Accordingly, when preparing catalysts with a $\text{Te}/(\text{Mo} + \text{W})$ atomic ratio of 0.04, the Te in extra-framework positions should decrease when increasing the W-content of catalysts. For this reason, the catalytic activity increases when increasing the $\text{W}/(\text{Mo} + \text{W})$ ratio.

Figure 7 shows the variation of H_2S conversion with time on stream achieved over samples MW-2 and MWT-2. As in the case, of Mo-based catalysts, the Te-containing sample shows important catalyst decay, in the same way to

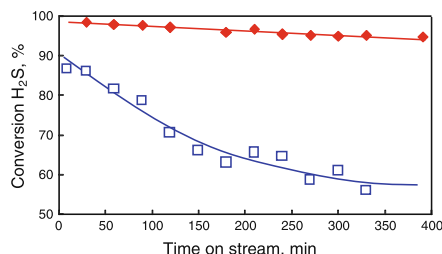


Fig. 7 Variation of the H_2S conversion with the time on stream (TOS) obtained over $(\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5})$ -containing catalysts with (*open square*) and without tellurium (*filled diamond*), i.e. samples MT-2 and MWT-2, respectively. Reaction conditions of catalytic tests as in Fig. 4

that observed in MT-series. However, a very low catalyst deactivation is observed in the corresponding Te-free catalysts.

According to these results it is clear that the isomorphous incorporation of W has a positive influence on both the catalytic activity and the catalyst stability. Moreover, the presence of Te-atoms in framework and/or extra-framework positions has a negative influence on both the catalytic activity and the catalyst stability.

3.3 Characterization of used Catalysts

Since it has been observed that V_2O_5 catalysts are transformed to V_4O_9 during the catalytic tests for partial oxidation of H_2S [13], it has been studied the nature of Mo- and W-containing catalysts presenting TTB structure after the catalytic tests in order to evaluate the stability of crystalline structure. Figure 1c shows the XRD pattern of some characteristics catalysts. As in the case of the rest of studied catalysts, no apparent differences are observed between the XRD patterns of fresh and used catalysts suggesting that the same crystalline structure is mainly present in used catalysts.

This is also confirmed from the Raman (Fig. 2, spectra b, d, f and h) and Diffuse Reflectance spectra (Fig. 3) of used catalysts. Thus, no apparent changes in the bulk of catalysts have been observed, independently of the higher or lower catalyst decay observed during the catalytic tests.

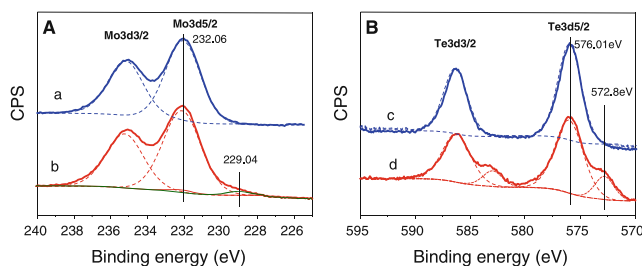
On the other hand, the characteristics Raman bands of sulfur at 150 and 218 cm^{-1} (assigned to S–S bending vibration [33]) and at 472 cm^{-1} (related to S–S stretching of polymeric sulfur species adsorbed at multilayer level [33]) have not been observed. In addition, the presence of new bands at 1060 and 984 cm^{-1} , related to the formation of vanadyl sulfate [34], is not observed in used catalysts. Accordingly, the formation of sulfur compounds on the catalysts surface is not responsible of the lower catalytic activity and catalyst decay observed in Te-containing catalysts.

According to DR UV–vis spectra, and despite the difficulties of a precise assignment, we can conclude that Mo^{6+} , V^{4+} , Te^{4+} and Nb^{5+} are mainly present in our catalysts, with no important changes with respect to those achieved with fresh catalysts. The intensity ratio between the broad band observed in the 500 – 800 nm range and the band observed in the 200 – 450 nm range in Te-free sample (Fig. 3, spectrum a) is lower than that observed in Te-containing catalysts (Fig. 3, spectra b–d), suggesting a higher average oxidation state for Mo and V species in the Te-free catalyst.

In this sense, the fast catalyst decay of Te-containing catalysts could be related to changes in the surface of catalysts as a consequence of the presence of tellurium atoms on the catalyst surface, which should be in a low extension in the case of Te-free catalysts.

Figure 8 shows the core level Mo 3d (Fig. 8A) and Te 3d (Fig. 8B) signals. The XPS results of fresh catalyst shows the presence of Mo^{6+} (BE = 232.06 eV), Nb^{5+} (BE = 206.28 eV), Te^{4+} (BE = 576.01 eV), V^{4+} (BE = 516.23 eV) and PO_4^{3-} (BE = 133.01 eV) species according to the corresponding BE's [24]. In addition, two types of oxygen species are also observed in fresh catalyst with

Fig. 8 Mo 3d (A) and Te 3d (B) core level spectra for MT-2 catalyst before (a and c) and after catalytic test (b and d). Reaction conditions of catalytic test as in Fig. 4



BE of 529.7 and 531.08 eV, which are related to lattice oxygen and hydroxyl groups, respectively.

After the catalytic tests, sulfur species (~ 3 atomic %) (BE = 162.99 eV) are observed on the surface of catalysts, which in part are related to the presence of small amounts of MoS_2 (ca. 0.2% of Mo-atoms) (BE = 229.04 eV) (Fig. 8A, spectrum b), and the rest should remain on the catalysts surface as polymeric sulfur species. This species are not observed by Raman spectroscopy probably due to the high scattering of the spectra in that region hindering the detection of small intense Raman bands. On the other hand, a partial reduction of Te^{4+} ions to Te^0 (ca. 21% of Te-atoms) (BE = 572.8 eV) is clearly observed (Fig. 8B, spectrum d). Moreover, no changes in the oxidation state (i.e. BE) of the rest of elements are observed in the used catalyst.

Surface composition data of the sample after catalytic test shows a decrease in the amount of hydroxyl oxygen species and phosphorous species and an increase in sulfur species. According to these results, it can be suggested that the partial reduction of Te^{4+} species with the formation of Te^0 in addition to the presence of S^{2-} species covering active sites on the catalyst surface could be the responsible of the fast catalyst decay observed in Te-containing catalysts. However a more specific study on these aspects is in progress.

4 Conclusions

Mo- and W-containing catalysts presenting tetragonal tungsten bronze (TTB) structure are active and selective in the partial oxidation of H_2S to sulfur. Apparently, Mo–O–V and W–O–V pairs can be proposed as the active and selective sites for partial oxidation reaction. These catalysts have been previously reported as active and unselective in the partial oxidation of propylene, suggesting that the characteristics of active sites, but especially the environment of active sites play a different performance in both reactions.

Te-containing catalysts, presenting TTB structure, are active and selective but important catalyst decay is observed for these catalysts. The characterization results of used catalysts suggest that partial reduction of Te atoms, forming Te^0 , in addition to some adsorbed polymeric S^{2-} species are responsible of the activity lost.

On the other hand, the formation of MoS_2 is also observed as minority in the case of Te-containing catalysts, but its formation is not clear in the case of Te-free catalysts. It is known that Te-containing samples present amorphous Te-molybdates on the catalyst surface. Thus, the fast formation of Te^0 and MoS_2 could be related to the easier transformation of amorphous materials with respect

to the crystalline phase. In this way, it appears of interest to study the incorporation or less reducible metals, as Sb or Bi, in materials presenting TTB structure, since they have been also observed as selective in partial oxidation of olefins [35].

Acknowledgment Financial support from DGICYT in Spain through Project CTQ2009-14495 is gratefully acknowledged.

References

- Pieplu A, Saur O, Lavalley JC (1998) Catal Rev Sci Eng 40:409
- Chun SW, Jang JY, Park DW, Woo HCh, Chung JS (1998) Appl Catal B 16:235
- Uhm JH, Shin MY, Zhidong J, Chung JS (1999) Appl Catal B 22:293
- Shin MY, Nam CM, Park DW, Chung JS (2001) Appl Catal A 211:213
- Li KT, Chi ZH (2001) Appl Catal A 206:197
- Kalinkin P, Kovalenko O, Lapina O, Kjabibulin D, Kundo N (2002) J Mol Catal A 178:17
- Davydov AA, Marshneva VI, Shepotko ML (2003) Appl Catal A 244:93
- Kim BG, Ju WD, Kim I, Woo HCH, Park DW (2004) Solid State Ion 172:135
- Bineesh KV, Cho DR, Kim SY, Jermy BR, Park DW (2008) Catal Commun 9:2040
- Yasyerli S, Dogu G, Ar I, Dogu T (2004) Chem Eng Sci 59:4001
- Kim MI, Park DW, Park SW, Yang X, Choi JS, Suh DJ (2006) Catal Today 111:212
- León M, Jiménez-Jiménez J, Concepción P, Jiménez-López A, Rodríguez-Castellón E, López Nieto JM (2009) Solid State Sci 12:996
- Soriano MD, Jiménez-Jiménez J, Concepción P, Jiménez-López A, Rodríguez-Castellón E, López Nieto JM (2009) Appl Catal B 92:271
- Holgado JP, Soriano MD, Jiménez-Jiménez J, Concepción P, Jiménez-López A, Caballero A, Rodríguez-Castellón E, López Nieto JM (2010) Catal Today 155:296
- Grasselli RK, Buttrey J, Burrington JD, Andersson A, Holmberg J, Ueda W, Kubo J, Lungmair CG, Volpe AF (2006) Top Catal 38:7
- Shiju NR, Liang X, Weimer AW, Liang Ch, Dai Sh, Gulians VV (2008) J Am Chem Soc 130:5850
- Sadakane M, Yamagata K, Kodato K, Endo K, Toriumi K, Ozawa Y, Ozeki T, Nagai T, Matsui Y, Sakaguchi N, Pyrz WD, Buttrey DJ, Blom DA, Vogt T, Ueda W (2009) Angew Chem Int Ed 48:1
- Celaya Sanfiz A, Hansen TW, Sakthivel A, Trunschke A, Schlögl R, Knoester A, Brongersma HH, Looi MH, Hamid SBA (2008) J Catal 258:35
- Deniau B, Bergeret G, Jouguet B, Dubois JL, Millet JMM (2008) Top Catal 50:33
- Tsuji H, Koyasu Y (2002) J Am Chem Soc 124:5608
- Botella P, López Nieto JM, Solsona B, Mifsud A, Márquez F (2002) J Catal 209:445
- Botella P, García-González E, López Nieto JM, González-Calbet JM (2005) Solid State Sci 7:507
- Ivars F, Solsona B, Hernández S, López Nieto JM (2010) Catal Today 149:260
- Botella P, García-González E, Solsona B, Rodríguez-Castellón E, González-Calbet JM, López Nieto JM (2009) J Catal 265:43

25. Botella P, Solsona B, López Nieto JM, Concepción P, Jordá JL, Domenech-Carbó MT (2010) Catal Today 158:162
26. Shanon RD (1976) Acta Crystallogr A 32:751
27. Xie S, Chen K, Bell AT, Iglesia E (2000) J Phys Chem B 104:10059
28. Deo G, Wachs IE (1991) J Phys Chem 95:5889
29. Porter VR, White WB, Roy R (1972) J Solid State Chem 4:250
30. Aritani H, Tanaka T, Funabiki T, Yoshida S, Eda K, Sotani N, Kudo M, Hasegawa S (1996) J Phys Chem 100:19495
31. Gallo JMR, Paulino IS, Schuchardt U (2004) Appl Catal A 266:223
32. Dickens PG, Quilliam RPM, Whittingham MS (1968) Mater Res Bull 3:941
33. Quijada C, Huerta FJ, Morallón E, Vázquez JL, Berlouis LEA (2000) Electrochim Acta 45:1847
34. Evans JC (1963) Inorg Chem 2:372
35. Botella P, Solsona B, López Nieto JM (2009) Catal Today 141:311

Cite this: DOI: 10.1039/c1gc15622e

www.rsc.org/greenchem

PAPER

Q2 Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acidM. Dolores Soriano,^a P. Concepción,^a J. M. López Nieto,^a F. Cavani,^b S. Guidetti^b and C. Trevisanut^b

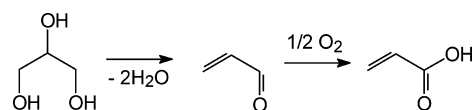
Received 28th May 2011, Accepted 20th July 2011

DOI: 10.1039/c1gc15622e

In this paper we report on the one-pot transformation of glycerol into acrylic acid, catalyzed by W/V mixed oxides. The reaction requires two different catalyst functions, *i.e.*, an acid one, which is given by W oxide, and an oxidizing one, given by the V ions incorporated within the WO₃ lattice. W–O bronze is very active and moderately selective in acrolein formation, but yields only traces of acrylic acid. The incorporation of increasing amounts of V inside the hexagonal tungsten bronze structure, with the development of a monophasic compound, allows the consecutive oxidation of acrolein into acrylic acid. An optimal atomic ratio between W and V equal to V/(W + V) = 0.12–0.21 made it possible to obtain an acrylic acid yield of 26% (with selectivity to residual acrolein of 11%). However, during reaction under the oxygen-containing feed, the V⁴⁺ incorporated into the hexagonal bronze structure underwent a slow oxidation into V⁵⁺, which caused a progressive decline of selectivity to acrylic acid and a concomitant increase of CO₂ formation; the hexagonal structure however was stable during lifetime experiments. On the other hand, in the absence of oxygen a very rapid deactivation of the catalyst occurred, with a decrease in selectivity to acrolein and increase in heavy by-products.

1. Introduction

Renewable resources are being studied more and more as alternative raw materials for chemical intermediates.^{1–4} In this context, glycerol is considered one of the Bio-based Building Blocks (B³) with the greatest potential for implementing and putting the biorefinery concept into practice.^{4–8} Among the several chemical compounds that can be produced starting from glycerol, one of the most studied routes is the transformation of glycerol into acrolein,^{9,10} while much less attention has been paid to its direct transformation into acrylic acid. Only two papers by Ueda *et al.*^{11,12} and some patents issued by Arkema^{13,14} have so far reported on the possibility of direct transformation of glycerol into acrylic acid by means of a bifunctional system, either monophasic or biphasic, able to catalyze the two steps of the glycerol transformation into acrylic acid (Scheme 1). A similar bifunctional approach has also been used by Bañares *et al.*,^{15–17} for the ammoxidation of glycerol into acrylonitrile, using either oxygen in the gas phase¹⁵ or hydrogen peroxide in the liquid phase^{16,17} as the oxidant.



Scheme 1 The two steps required for glycerol transformation into acrylic acid.

The need for a multifunctional approach is evident from the fact that the overall transformation formally includes a dehydrative step into acrolein first, requiring Brønsted-type acidity,¹⁰ and a second oxidation step into acrylic acid. The use of a single bifunctional catalyst aims to meet the need for the development of new catalytic approaches that combine several chemical steps into a single catalyzed transformation (“one-pot” and “cascade” reactions).^{18,19} However, so far alternative technical solutions for glycerol transformation into acrylic acid have been proposed, such as by structuring two different catalytic layers – an acid one and an oxidative one for the acid and the oxidative step, respectively – as proposed in Arkema’s patents.¹³ In the two-step approach, yields of acrylic acid as high as 70% can be achieved by using first a Zr/W/O acid catalyst for glycerol dehydration and then a Cu/Sr-doped W/V/Mo/O system for acrolein oxidation.¹³

In their recent paper, Ueda *et al.*¹¹ reported that systems giving a moderate yield to acrylic acid by means of the one-step glycerol oxidehydration are made of mixed oxides such as

Q3 ^aInstituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Campus de la Universidad Politécnica de Valencia, Avda. Los Naranjos s/n; 46022, Valencia, (Spain)

^bDipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, ALMA MATER STUDIORUM Università di Bologna, Viale Risorgimento 4, 40136, Bologna, Italy. Also: INSTM, Research Unit of Bologna

Table 1 Characteristics of W–V mixed oxides catalysts

Sample	V/(W+V) ratio		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	TPD ^b		H ₂ -TPR results ^c		Crystalline phase ^d
	In gel	In catalyst ^a		$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$	$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$	Peak 1	Peak 2	
WV-0	0	0	30.6	135	4.4	0.67	4.87	HTB
WV-2	0.17	0.12	19.0	72.3	3.8	0.59	2.09	HTB
WV-3	0.23	0.21	20.6	76.3	3.7	0.42	2.48	HTB
WV-4	0.29	0.23	23.8	107	4.5	0.44	2.54	HTB
WV-5	0.33	0.24	21.0	112	5.3	0.40	2.43	HTB
m-WO ₃	0	0	2.0	23.7	11.9	0.15	2.30	Monoclinic

^a Catalyst compositions of calcined samples are obtained by EDX. ^b NH₃-TPD results: amount of NH₃ adsorbed in $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ or $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$. ^c H₂-TPR results: H₂-uptake (in $\text{mmol}_{\text{H}_2} \text{g}^{-1}$) in the 450–550 °C (peak 1) and 550–750 (peak 2) temperature region. ^d Hexagonal tungsten bronze (HTB).

Mo–V–O (Mo/V atomic ratio 3/1; acrylic acid yield 26.3%), Mo–V–Nb–Te–O (the so-called M1 phase, yield 28.4%), and W–V–O. These systems were chosen because Mo–V–O-based catalysts are active and selective systems in the partial oxidation of acrolein into acrylic acid.^{20–22} On the other hand, WO₃, V₂O₅, and MoO₃ are oxides showing medium to strong acid strength, mainly of the Brønsted and Lewis type.^{23,24}

In the present work we study the properties of a bifunctional W–V–O system, aiming to understand what the key chemical-physical features needed for the one-pot oxidative dehydrogenation of glycerol into acrylic acid are.

2. Experimental

2.1. Synthesis of W–V mixed oxides with HTB structure

V-free and V-containing hexagonal tungsten bronzes (HTB) were prepared hydrothermally. V-free tungsten-containing gel was prepared from an aqueous solution of (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O with oxalic acid (W/oxalic acid molar ratio of 1/3), while V–W–containing gels were achieved from aqueous solutions of (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O and vanadyl sulfate (and acidified with HCl until pH = 1.0) using several V–W[–] ratios. The gels were loaded into Teflon-lined stainless steel autoclaves and heated at 175 °C for 48 h. The solid obtained was filtered off, washed, and dried at 100 °C for 16 h. Lastly, the solids were heat-treated at 450 °C (V-free sample) or 600 °C (V-containing samples) for 2 h in a N₂-stream. The catalysts have been called WV-*n*, in which *n* is the V/(V+W) ratio in the synthesis gel (in %) (Table 1).

For comparison, monoclinic WO₃ was prepared by calcination of ammonium paratungstate tetrahydrate at 600 °C in air.

2.2. Catalyst Characterization

Surface areas were obtained from N₂ adsorption isotherms using the BET method. A Micromeritics ASAP 2000 instrument was used. The samples were degassed *in situ* under vacuum at a temperature of 250 °C.

Metal atomic composition of both hydrothermal and heated samples was determined by inductive coupled plasma (ICP).

Powder X-ray diffraction patterns (XRD) were collected using a PANalytical X'Pert PRO diffractometer with Cu–K α 1.2 radiation and an X'Celerator detector in Bragg-Brentano geometry. Unit cell parameters were refined using the program FullProf.²⁵

Thermogravimetric analysis (TG) was performed on a Mettler Toledo (TGA/SDTA 851) instrument in the temperature range 20–700 °C with a 0.02 g sample. The heating rate was 10 °C min^{–1} and the flow air 100 ml min^{–1}.

Infrared spectra were recorded at room temperature in the 300–4000 cm^{–1} region with a Nicolet 205xB spectrophotometer equipped with a Data station at a spectral resolution of 1 cm^{–1} and accumulations of 128 scans.

Raman spectra were obtained with an “in via” Renishaw spectrometer, equipped with an Olympus microscope. The exciting wavelength was 785 nm from a Renishaw HPNIR laser with a power of approximately 15 mW on the sample. Dehydration of catalysts was carried out using a home-designed microreactor for “*in situ*” Raman spectroscopy measurement. The samples were dehydrated under 20 ml min^{–1} argon flow at 150 °C.

Temperature-programmed reduction (TPR) experiments were carried out on 10–20 mg of catalyst with a N₂:H₂ flow (10% H₂, total flow 50 ml min^{–1}). The temperature range explored was from room temperature to 650 °C. The heating rate was maintained at 10 °C min^{–1}.

Temperature-programmed desorption of ammonia (TPD) experiments were carried out on a TPD/2900 apparatus from Micromeritics. 0.30 g of sample was pre-treated in a He stream at 450 °C for 1 h. Ammonia was chemisorbed by pulses at 100 °C until equilibrium was reached. Then, the sample was fluxed with He stream for 15 min, prior to increasing the temperature up to 500 °C in a helium stream of 100 ml min^{–1} and using a heating rate of 10 °C min^{–1}. The NH₃ desorption was monitored with a thermal conductivity detector (TCD) and a mass-spectrometer following the characteristic mass of ammonia at 15 a.m.u.

X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed on a SPECS spectrometer equipped with a Phoibos 150 MCD-9 detector using a monochromatic AlK α (1486.6 eV) X-ray source. Spectra were recorded using analyzer pass energy of 50 V, an X-ray power of 200 W, and an operating pressure of 10^{–9} mbar. Spectra treatment was performed using the CASA software. Binding energies (BE) were referenced to C1s at 284.5 eV.

2.3. Reactivity experiments

Reactivity experiments were carried out using the same experimental conditions as reported previously.²⁶ Specifically, we used a continuous flow reactor made of glass, operating at

atmospheric pressure. 0.1 g of catalyst was loaded in the form of either granules, with a diameter ranging from 0.25 to 0.60 mm, or powder. Overall reactor gas residence time was 0.2 s (unless otherwise specified), which corresponds to a GHSV value of 18 000 h⁻¹. Two different feed compositions were used: (i) an anaerobic feed, containing 2 mol% glycerol, 40 mol% water, and 58 mol% helium; (ii) an aerobic feed, containing 2 mol% glycerol, 4 mol% oxygen, 40 mol% water, and 54 mol% helium. The effluent stream was bubbled through two in-series abatement devices, which were filled with water (but in some cases anhydrous acetone was used, for the identification of compounds which are less soluble in water) and maintained at a temperature of 0–2 °C; a third refrigerated condenser was left unfilled with any solvent. After this abatement, the gaseous stream, still containing oxygen and carbon oxides, was fed to an automatic sampling system for gas-chromatography (GC-TCD) analysis. The water solution containing the unconverted glycerol and reaction products was analyzed by GC, using a Hewlett-Packard 5890 instrument equipped with a FID detector. A semi-capillary wide-bore OV 351 (polyethyleneglycol treated with terephthalic acid) column was used for the separation of condensed compounds; oven temperature was set from 40 °C to 190 °C (heating rate 40 °C per min, isothermal step at 190 °C, 3 min), then from 190 °C to 225 °C (heating rate 30 °C per min, final isothermal step at 225 °C, 30 min). Two wide-bore columns were used for the separation of uncondensable products: a Molsieve 5A for oxygen and CO, and a Silica Plot for CO₂ (oven temperature 80 °C). Compounds were identified by means of both GC-MS and the injection of pure reference standards: a for the comparison of retention times in the GC column. A few unknown compounds were eluted in the GC column; we attributed to these compounds the same response factor of the corresponding known compound with the closest retention time. In the figures included with this paper, minor identified products and unknown compounds have been grouped together under the heading "Others".

3. Results and discussion

3.1 Characterization of W–V mixed oxides

Table 1 summarizes the characteristics of catalysts. The final amount of vanadium incorporated in heat-treated samples (considered as V/(W+V) atomic ratio) was a little lower than that incorporated in the synthesis gels. In addition, the surface area of catalysts increased when increasing the V/(W + V) atomic ratio in the catalyst. On the other hand, we can state that monoclinic WO₃ was achieved when the hydrothermal synthesis was carried out in the absence of vanadyl sulfate. For this reason we prepared pure WO₃ with an HTB structure when incorporating oxalic acid into the synthesis gel.

The TG results of uncalcined samples (patterns not shown) show three different steps, in agreement with other authors:^{27,28} i) a mass loss of approximately 3.3–3.5% at temperatures lower than 200 °C, and ii) a loss of approximately 1.6–2.3% in the 300–450 °C range; iii) the samples are oxidized at approximately 560 °C, suggesting that V and/or W could be partially in a oxidation state lower than +5 or +6, respectively. The first loss of mass is related to the elimination of water, while the second

loss of mass can be attributed to the elimination of ammonium cations (which should be in the hexagonal channels of these catalysts).²⁷ Lastly, the samples are oxidized at approximately 560 °C, the mass increasing with the V-content, which suggests that vanadium should be in an oxidation state lower than +5, as will be discussed below.

Fig. 1A shows the XRD pattern of W–V–O samples heat-treated at 600 °C. For comparison, we also included the XRD pattern of a monoclinic WO₃ sample, *i.e.* *m*-WO₃ (Fig. 1B, pattern f), which agrees with previous findings (JCPDS: 43-1035).²⁷

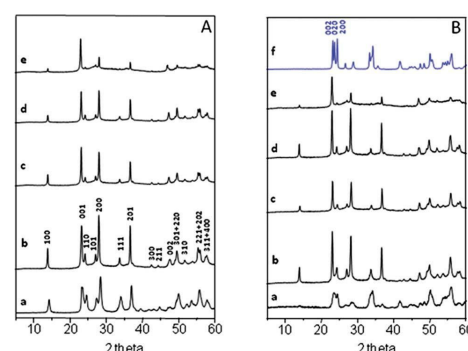


Fig. 1 XRD patterns of fresh (A) and spent (B) catalysts: a) WV-0; b) WV-2; c) WV-3; d) WV-4; e) WV-5; f) *m*-WO₃.

V-free and V-containing tungsten oxide samples show peaks at $2\theta = 144.05, 23.00, 24.25, 27.22, 28.23, 33.95, 36.92, 43.13, 44.90, 49.66, 55.90, \text{ and } 58.27^\circ$ (Fig. 1), which are also in agreement with those previously reported for the hexagonal tungsten bronze (JCPDS: 33-1387).²⁷ No additional peaks related to other crystalline phases were detected. However, the crystallinity of V-containing materials decreased as the V-content in the catalyst increased.

In the case of used catalysts (Fig. 1B), the XRD pattern of V-free sample indicates that the catalyst is partially transformed into a monoclinic structure (Fig. 1B, pattern a). However, V-containing catalysts show the main presence of a hexagonal phase, suggesting that the presence of vanadium is conducive to a higher stability of the hexagonal tungsten phase in the reaction conditions used in our catalytic tests.

Fig. 2 shows the infrared spectra of catalysts before and after the catalytic test. The infrared spectra of *m*-WO₃ (Fig. 2B, spectrum f) is also shown for comparison. In the case of the V-free sample, the IR spectrum shows a broad band centered at 813 cm⁻¹ (Fig. 2, spectrum a), which can be assigned to W–O vibrations in hexagonal tungsten bronze.^{27–30} The intensity of this broad band increases (and shifts up to 830 cm⁻¹) with the vanadium content. In addition, new bands are observed in V-containing samples. The band at approximately 813–830 cm⁻¹ may be attributed to W–O–W stretching (the band at 741 should be related to W–O–V), while the bands at 667 and 573 cm⁻¹ may be related to a W–O–W and W–O–V rocking vibration.³¹ Moreover, there are no peaks at approximately 1020 cm⁻¹ (corresponding to V₂O₅). On the other hand, no changes are

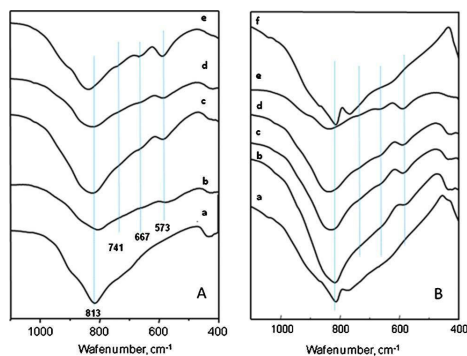


Fig. 2 FTIR spectra of fresh (A) and spent (B) catalysts: a) WV-0; b) WV-2; c) WV-3; d) WV-4; e) WV-5; f) m-WO₃.

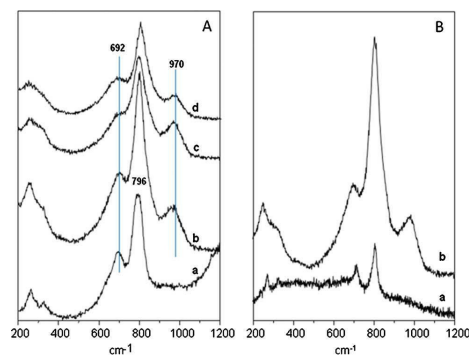


Fig. 3 Raman spectra of fresh (A) and spent (B) catalysts (after dehydration at 150 °C): a) WV-0; b) WV-2; c) WV-3; d) WV-4.

observed in the spectrum of the used catalysts, except in the case of WV-0 (Fig. 2B, spectrum a), which shows a spectrum similar to that observed for monoclinic WO₃ (Fig. 2B, spectrum f).

We must point out that the IR spectra of catalysts shows a band at approximately 3458 cm⁻¹, related to the presence of OH groups. On the other hand, a very small band is also observed at 1410 cm⁻¹, but is only observed in sample WV-0. This suggests that ammonium cations were not completely eliminated during the calcination step.²⁹ Therefore we must indicate that this sample was calcined at 450 °C. However, it was observed that the sample was completely transformed into monoclinic WO₃ when the calcination was carried out at 600 °C.²⁷

Fig. 3 shows the Raman spectra of catalysts. There are three groups of Raman peaks in the regions of 900–980, 600–850, and 200–400 cm⁻¹, which could be attributed to W=O stretching, O–W–O stretching, and O–W–O bending modes, respectively, in tungsten bronzes.³² The major Raman vibrational modes of the WV-0 sample shows bands at 796, 692, 648, 325, 264, and 185 cm⁻¹, which may be attributed to *h*-WO₃.³³ However, bands at 808 and 276 cm⁻¹, related to monoclinic WO₃,^{33,34} are not observed.

In the case of V-containing catalysts, a new broad band at 970 cm⁻¹ (for catalysts with V/W ratio lower than 0.5) is observed. This may be related to the higher presence of W=O bonds generated by a structure defect due to vanadium incorporation^{32,35} and/or V=O bonds associated to polymeric

V–O–W chains.³⁶ In addition, a similar band is reported to correspond to the mode W–O, which is also a bond of tungsten oxide hydrates (WO₃·*n*H₂O), when a water molecule occupies one axial position,^{32,37} but our Raman spectra are obtained in dehydration conditions. On the other hand, no changes in the Raman spectra were observed in these catalysts after catalytic tests (Fig. 3B, spectrum b).

XPS analysis of the W–V–O samples was performed in order to determine the oxidation state of the tungsten and vanadium atoms located on the surface layers of the catalysts, as well as their chemical composition. Spent catalysts were also studied in order to evaluate changes in the oxidation states of surface sites due to reaction conditions (Table 2). As shown in Table 2, both W⁵⁺ (BE W_{4f7/2} = 34.6 ± 0.2 eV) and W⁶⁺ (BE W_{4f7/2} = 35.6 ± 0.2 eV) are observed in the V-free sample (WV-0),^{35,38} being the fraction of W⁵⁺/(W⁵⁺ + W⁶⁺) of 15.4%. In the V-containing catalysts, the fraction of W⁵⁺/(W⁵⁺ + W⁶⁺) decreases when the V-content increases, *i.e.* from 15.4% in the sample without V to 6.5% in the WV-2 sample and to 0% in the WV-3 and WV-4 samples. In parallel to the decrease in the amount of reduced tungsten sites (W⁵⁺ ions), an increase in the amount of reduced vanadium sites (V⁴⁺) is observed. This clearly indicates that when V is incorporated into the WO₃ lattice, V⁵⁺ ions are preferentially reduced over W⁶⁺ ions, the V⁴⁺ ions being stabilized instead of W⁵⁺ ions. Both V⁴⁺ (BE V_{2p3/2} = 516.3 ± 0.3 eV) and V⁵⁺ (BE V_{2p3/2} = 517.1 ± 0.2 eV) are observed in the WV-2 sample,³⁹ with

Table 2 XPS results of fresh and spent W–V mixed oxides catalysts

Sample	Surface composition ^a					W ⁵⁺ /(W ⁶⁺ + W ⁵⁺)	V ⁴⁺ /(V ⁴⁺ + V ⁵⁺)	V/(V+W)
	O	W ⁵⁺	W ⁶⁺	V ⁵⁺	V ⁴⁺			
WV-0	68.8	4.8	26.4	0	0	15.4	—	0
WV-2	69.0	1.9	26.5	1.6	1.1	6.7	40.7	0.09
WV-2 (spent)	67.3	0.6	29.3	2.3	0.6	2.0	20.7	0.09
WV-3	68.2	0	29.6	1.2	1.0	0	45.5	0.07
WV-3 (spent)	67.8	0	29.0	1.9	1.3	0	40.6	0.10
WV-4	73.4	0	24.6	0	2.0	0	100.0	0.08

^a Considering: W⁵⁺ (BE W_{4f7/2} = 34.6 ± 0.2 eV); W⁶⁺ (BE W_{4f7/2} = 35.6 ± 0.2 eV); V⁵⁺ (BE V_{2p3/2} = 516.3 ± 0.3 eV) and V⁴⁺ (BE V_{2p3/2} = 517.1 ± 0.2 eV).

a $V^{4+}/(V^{4+} + V^{5+})$ ratio of 40.7%. However, the XPS spectrum of sample WV-4 only shows the presence of V^{4+} ions. Similar results have been already reported for $Mo_3W_{1-x}O_{12} \cdot 0.33 \cdot H_2O$ solid solutions,³⁵ where a preferential stabilization of Mo^{5+} ions versus W^{5+} ions is observed.

After catalytic tests, both tungsten and vanadium surface sites are oxidized, increasing the amount of V^{5+} and W^{6+} ions in the catalysts (see Table 2).

On the other hand, the surface chemical composition of all the W–V–O samples is somewhat different from the corresponding bulk compositions (Table 2). Indeed, a lower V/(V+W) ratio on the surface versus bulk is observed in all samples. Moreover, the surface composition in all samples seems to be independent of the V loading. Thus vanadium should be preferentially located in lattice positions of the bulk of the catalysts.

H_2 -TPR is frequently used to study the redox property of metal oxide catalysts. Fig. 4 shows the H_2 -TPR profiles on W–V–O catalysts. A small peak is observed for all samples in the 450–500 °C temperature range. The origin of this peak is unclear; it apparently increases with the V- content. However, this peak could be related to the presence of small amounts of ammonium ions in the hexagonal channels as a consequence of a non-complete elimination of ammonium cations during the activation step.

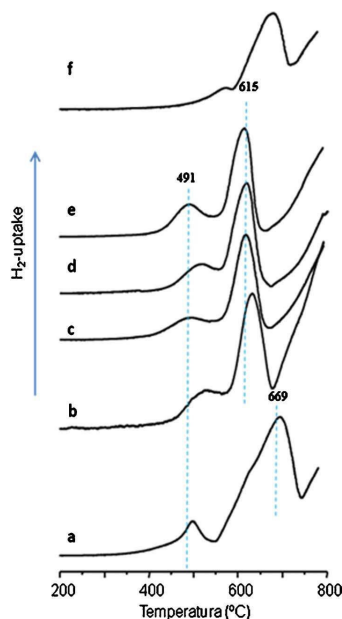


Fig. 4 H_2 -TPR patterns of catalysts: a) WV-0; b) WV-2; c) WV-3; d) WV-4; e) WV-5; f) $m-WO_3$.

In addition to this, a peak at high temperature, which shifts to lower temperatures when increasing the V-content, is also observed. Therefore, the maximum changes from 670 °C (WV-0

sample) to 615 °C (for the WV-5 sample). On the other hand, the amount of H_2 involved in the TPR measurements also changes with the V-content. Worthy of note, although the maximum H_2 -uptake is observed at ca. 490 °C in V-containing catalysts, which is related to V-reduction, the reduction step start at 350 °C, near to the reaction temperature, which can justify the importance of redox properties in these catalysts.

The NH_3 -TPD results are summarized in Table 1, while the NH_3 -TPD profiles are shown in Fig. 5. All samples show desorption peaks at approximately 200–220 °C and 300 °C, indicating the presence of both medium and strong acid sites. This is in agreement with previous results, in which it was suggested that hexagonal tungsten bronze is an acid material.^{40,41}

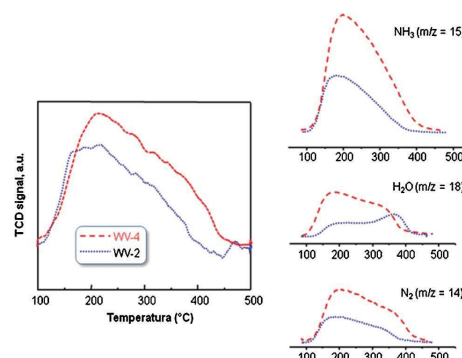


Fig. 5 TPD- NH_3 patterns of WV-2 and WV-4 catalysts. Some of the main mass spectrometry results (i.e. $m/z = 14, 15$ and 18) are also included.

On the other hand, and when comparing the amount of acid sites, it can be seen that the WV-0 sample shows the higher amount of acid sites when considering the number of acid sites per surface area of catalyst (i.e. $4.4 \mu mol_{NH_3} m^{-2}$), while a significant decrease in the number of acid sites is observed for V-content. Thus sample WV-3 shows the lowest amount of acid sites ($3.7 \mu mol_{NH_3} m^{-2}$).

Accordingly, V-containing catalysts have both redox and acid characteristics, the latter similar to that observed in the V-free sample. On the other hand, no changes in the structure of catalysts after catalytic tests are observed in the V-containing sample, while the V-free WO_3 sample is partially transformed into monoclinic WO_3 . This suggests that the hexagonal tungsten bronze structure is stabilized by the incorporation of vanadium atoms at the reaction conditions used in this study. However, V^{4+} is partially oxidized to V^{5+} during the catalytic tests, indicating that V-atoms have redox properties.

3.2 Reactivity experiments: the dehydration of glycerol into acrolein on WO_3

We carried out preliminary experiments aimed at studying the acid-type behavior of WO_3 (sample WV-0; hexagonal WO_3) in the dehydration of glycerol into acrolein. Tests were done feeding oxygen also, since the feeding of an oxidant may considerably reduce the rate of catalyst deactivation due to the accumulation

of heavy compounds on the catalyst surface, eventually leading to coke.^{10–12,26} Furthermore, oxygen is needed in any case for the oxidehydration reaction, when carried out with the bifunctional system, W–V–O. Fig. 6 plots the effect of temperature on glycerol conversion and the selectivity to products.

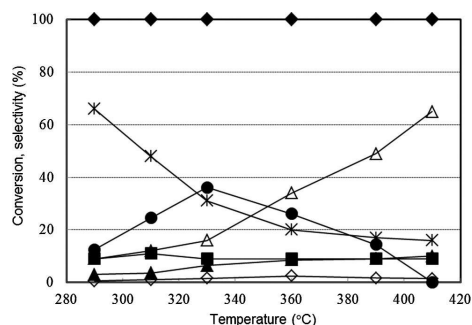


Fig. 6 Glycerol conversion (◆), selectivity to acrolein (*), acetaldehyde (■), CO (△), CO₂ (▲), acetic acid (◇), heavy compounds (●), in function of temperature. Catalyst WV-0. Reaction conditions: catalyst amount 0.5 g (in granules); time factor 0.0085 g_{cat} min mL⁻¹; feed composition (molar %): 2% glycerol, 4% oxygen, 40% helium, 54% water.

Total glycerol conversion was already obtained at 290 °C. The main products were acrolein, carbon dioxide, carbon monoxide (the selectivity of which greatly increased when the reaction temperature was raised), and acetaldehyde, with minor amounts of acetic acid; traces of acrylic acid also formed. One peculiarity of this catalyst, if compared to the catalytic behavior of other acid-type catalysts, was the very limited number of by-products formed. For example, in the case of sulfated zirconia, many other by-products formed under the same experimental conditions, although in very small amounts: hydroxyacetone, acetone, allyl alcohol, propandiol, propionaldehyde, propionic acid, and others as well;^{9,26} these compounds did not form with sample WV-0. Moreover, we did not find the dioxolane compounds formed by acetalization between glycerol and formic acid or acetaldehyde (which, if formed, should have been eluted in our GC analytical system).¹¹ The selectivity to acrolein declined when temperature was raised over the entire range examined, with a concomitant increase of selectivity to CO, (mainly CO).

The selectivity to heavy compounds (those which could not be identified because they were not eluted in the GC column, and thus contributed to the less-than-100% C balance) rose from 290 to 330 °C (with a maximum value of 36% at the latter temperature), and then decreased again. Different hypotheses can be suggested regarding the nature of heavy by-products. One possibility is that they form by glycerol dimerization or oligomerization.⁴² Moreover, glycerol and acrolein may react to form 1,3-dioxolane-4-methanol and 2-ethylenyl; this latter compound was hypothesized (but also not identified) by Ueda *et al.*¹¹ Other authors report that heavies may mainly be produced from consecutive acid-catalyzed (self- or cross) aldol condensation reactions of primary oxygenates, such as acrolein and acetaldehyde.⁴³ It is worth noting that when we used a shorter contact time than that used for the experiments of

Fig. 6 (0.0033 g_{cat} min mL⁻¹ instead of 0.0085 g_{cat} min mL⁻¹), conditions that allowed obtaining glycerol conversion lower than 100% in the 290–330 °C temperature range, the selectivity to heavy compounds was enhanced with respect to the values shown in Fig. 6, and at the same time the selectivity to acrolein was lower by the same amount. This would suggest that when unconverted glycerol is present, the formed acrolein may react with it to yield the corresponding acetal. The decrease in selectivity to heavy compounds at temperatures over 330 °C was due to CO formation, the low concentration of glycerol available for acetalization with acrolein, and the low concentration of acrolein available for oligomerization and self or cross-aldol condensation.

As mentioned above, the hexagonal tungsten bronze converted into the monoclinic one during reaction. We also tested the catalytic behavior of the *m*-WO₃ sample (freshly prepared, see Experimental). The results of the catalytic experiments were very similar to those reported in Fig. 6 for the hexagonal W bronze. This is most likely due to the fact that the hexagonal bronze is oxidized, during reaction in the presence of O₂, into the monoclinic WO₃.

3.3 Reactivity experiments: the oxidehydration of glycerol into acrylic acid on W–V mixed oxides

Fig. 7 shows the results obtained with the bifunctional system WV-2, using the same experimental conditions as for Fig. 6. The catalyst containing V was less active than WV-0, despite its greater surface area value, since the glycerol conversion achieved with WV-2 at 290–310 °C was less than 100%. On the one hand, this indicates that the presence of V did not cause the parallel reaction of direct glycerol transformation into CO₂ – to become kinetically significant; experiments made at isothermal conditions and varying contact times will support this hypothesis (*vide infra*). On the other hand, a decrease in the number of acid sites, because of the incorporation of V, slowed down the rate of the main primary reaction, the dehydration of

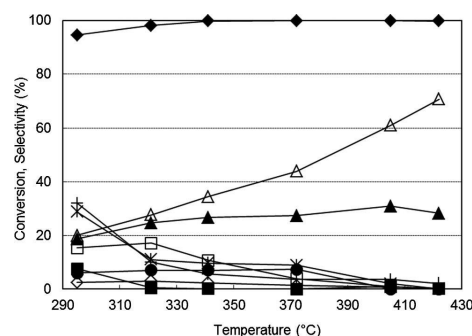


Fig. 7 Glycerol conversion (◆) and selectivity to acrolein (*), acrylic acid (□), acetaldehyde (■), CO (△), CO₂ (▲), acetic acid (◇), heavy compounds (●) and others (⊕), in function of temperature. Catalyst WV-2. Reaction conditions: catalyst amount 0.5 g (in granules); time factor 0.0085 g_{cat} min mL⁻¹; feed composition (molar %): 2% glycerol, 4% oxygen, 40% helium, 54% water.

glycerol into acrolein. Furthermore, the distribution of products changed considerably as compared to that achieved with the WV-0 catalyst, showing a much higher yield to CO₂. Another by-product formed in a non-negligible amount was acetic acid; selectivity to acetaldehyde was lower than that observed with WV-0. Other by-products (lumped all together under the term "Others") were propanal, propanoic acid, formaldehyde and formic acid. The selectivity to these by-products was significant at low temperature (32%), but then rapidly declined when the temperature was raised. Surprisingly, the formation of heavy compounds (those that, since they were not eluted in the GC column, were the reason for the less-than-100% C atomic balance) was less than 10% over the entire range of temperature examined.

Acrylic acid formed with a selectivity as high as 17% at 321 °C, at 98% glycerol conversion; however, the increase in temperature led to a progressive decline in its selectivity. The selectivity to acrolein was 30% at 290 °C, and it also declined for increasing temperatures. The overall selectivity to acrolein + acrylic acid was lower than the corresponding value (to acrolein) obtained with WV-0 over the entire range of temperature examined, which suggests that acrolein is transformed into both acrylic acid and CO₂ (in this case also, experiments carried out under isothermal conditions will confirm this hypothesis).

Another important effect on selectivity was observed comparing the product distribution when using the catalyst in either granule (0.25–0.60 mm diameter) or powder form. In the latter case, in fact, the curve of acrylic acid selectivity paralleled that achieved with the granule catalyst, but the values were all 4–5 percentage points higher than those achieved with the latter catalyst; in fact, with the catalyst in powder form, the maximum selectivity to acrylic acid with WV-2 was 23%, at 320 °C. The better selectivity to acrylic acid corresponded to a lower formation of degradation products, such as acetic acid and formic acid: a shorter mean path in smaller catalyst particles may hinder reactions leading to the transformation of acrolein, or even acrylic acid itself, into consecutive products of oxidative degradation.

Fig. 8 shows the results of experiments carried out at 318 °C, and varying time factors (*i.e.* at different contact time values), with the WV-2 catalyst. Experiments were carried out keeping the inlet gas flow rate fixed, and varying the catalyst amount. It is shown that the primary products were acrolein, acetaldehyde and CO, whose selectivity, if extrapolated to nil conversion, was clearly higher than zero. Acrolein and acetaldehyde, however, underwent a subsequent transformation into the secondary

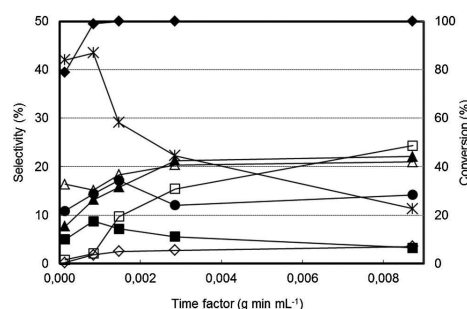


Fig. 8 Glycerol conversion (◆), selectivity to acrolein (*), acrylic acid (□), acetaldehyde (■), acetic acid (◇), CO (△), CO₂ (▲), heavies + others (●), in function of contact time. Catalyst WV-2. Reaction conditions: temperature 318 °C; gas inlet feed: 61 mL min⁻¹; catalyst amount (in powder form) was varied; feed composition (molar %): 2% glycerol, 4% oxygen, 40% helium, 54% water.

products acrylic acid and acetic acid, the selectivity of both of which was zero when extrapolated to nil contact time and increased when the latter was increased. The higher selectivity to acrylic acid recorded was 25%, the corresponding selectivity to residual acrolein being 12%. The selectivity to CO₂ apparently decreased to low values when the contact time and the conversion were lowered; this means that at these conditions the contribution of parallel glycerol combustion was very low (which confirms the hypothesis put forward, *vide supra*). Therefore, CO₂ formed mainly by consecutive transformation of the reactions products. The initial selectivity of heavy compounds was also higher than zero, that would suggest that heavies mainly form by parallel glycerol oligomerization; however, because of the high glycerol conversion achieved, we cannot exclude a contribution of consecutive acrolein and acetaldehyde self or cross-aldol condensation.

Table 3 compares the catalytic behavior of WV-*n* samples. A higher achieved selectivity to acrolein and to acrylic acid is reported, both obtained at total glycerol conversion (the corresponding temperature was slightly different for each case, but in all cases it was lower than 330 °C). Moreover, the selectivity to carbon oxides and to heavy compounds obtained at low temperature (conditions more favourable to obtain better selectivity to acrolein and acrylic acid) are also reported.

It can be seen that the WV-3 samples gave the highest selectivity to acrylic acid, 26%, a value very close to that reported

Table 3 A comparison of the catalytic behavior of W–V mixed oxides catalysts^a

Samples	Sel _{max} acrolein (%)	Sel _{max} acrylic acid (%)	Sel CO _x (%) (<i>T</i> < 310 °C)	Sel heavy compounds (%) (<i>T</i> < 310 °C)
WV-0	67	1	12	14
WV-2	29	18	39	< 5
WV-3	11	26	47	7
WV-4	8	18	54	5
WV-5	4	22	63	< 5

^a In all cases conversion is >99%, but with WV-2 (conversion 98%). Catalyst amount 0.5 g (in granules), time factor 0.0085 g_{cat} min mL⁻¹. In all cases, data were taken after approximately 2 h time-on-stream.

in the paper by Ueda *et al.*¹¹ The selectivity to CO_x at low temperature increased when the V content in the catalysts was increased; at the same time the selectivity to heavy compounds and acrolein became very low. In general, the best overall selectivity to acrolein + acrylic acid was obtained with the WV-2 and WV-3 samples.

Lastly, it is worth noting that V₂O₅ was also very active in the transformation of glycerol, total glycerol conversion being obtained at 300 °C, but with an almost total selectivity to CO_x, and minor amounts of acetic acid (data not reported).

Lifetime experiments shown in Fig. 9 illustrate the catalytic behavior of WV-3 (the sample showing the best yield to acrylic acid) depending on time-on-stream, at conditions leading to the higher selectivity to acrylic acid. No decline of glycerol conversion was observed (compare with the fast decrease of conversion experimentally observed under anaerobic conditions, *vide infra*); however, a decrease in selectivity to acrylic acid and a concomitant increase in selectivity to CO_x occurred (with the formation of CO being greater than that of CO₂), whereas selectivity to acrolein was not so much affected. This effect suggests that under these conditions the acid sites, those responsible for glycerol conversion, do not undergo deactivation effects. In contrast, the oxidizing sites – those responsible for the selective oxidation of acrolein into acrylic acid – were selectively poisoned, or in any case underwent modifications, which led to a change in their intrinsic reactivity. Indeed, XPS analysis of the spent catalyst (downloaded after aerobic tests in a separate lifetime experiment) showed oxidation of V⁴⁺ to V⁵⁺ under reaction conditions; this occurred without any important structural change of the catalyst, which still showed the hexagonal structure after reaction, with no evidence of the formation of the monoclinic structure. Furthermore, Raman spectra of the used sample showed the formation of small amounts of coke. Therefore, the lower selectivity to acrylic acid, and the concomitant increase in carbon oxide formation, may be attributed to either the generation of oxidized unselective V sites or the poisoning of the acid sites, which caused a lower formation of acrolein, a precursor for acrylic acid formation, or to both effects. However, the former may be considered the main

reason for the observed decline in the selectivity to acrylic acid, since the selectivity to acrolein was apparently not so affected along the experiment time.

In order to confirm the possible role of the V sites, in a separate experiment we made a **complete** regeneration at 450 °C in air for 3 h of the catalyst, in order to remove the coke formed completely. This treatment led to a catalyst with no segregation of V₂O₅ (as confirmed by Raman characterization, spectra not reported), but in which the V sites were oxidized into V⁵⁺. This sample was very active, showing total glycerol conversion at 310 °C, but quite unselective, with 80% selectivity to CO_x, 15% to CO₂, and minor amounts of acetaldehyde, propionaldehyde, acrolein, hydroxyacetone, acetic acid, and acrylic acid. This catalyst did not exhibit any deactivation during 10 h reaction time, nor did the spent catalyst show any formation of coke.

After 88 h reaction time, the O₂ feed was withdrawn (Fig. 9); this had the effect of an immediate decline in the selectivity to acrylic acid, CO_x, and acetic acid, and an increase in selectivity to acrolein and to heavy compounds as well. After a few hours, glycerol conversion also became lower than 100%, and after 20 h time-on-stream under anaerobic conditions, glycerol conversion was only 60%, with a very high selectivity to heavy compounds (almost 90%), and very low formation of acrolein and other products. This means that in the absence of oxygen the deactivation is much faster than it is with oxygen, and that the deactivated catalyst produces large amounts of heavy compounds; the latter formed in negligible amount in the presence of oxygen. Some of these heavy compounds may accumulate on the acid sites and be precursors for coke formation.

When oxygen was fed again (Fig. 9), the performance observed was exactly the same as that recorded immediately before the removal of the oxygen. This suggests that the deactivation registered during the anaerobic experiments was quite reversible, and the original reactivity may be recovered even after a short treatment in an oxygen-containing vapor phase, at moderate temperature (318 °C). It is evident that catalyst coking cannot be the main reason for WV-3 deactivation during anaerobic experiments, since the removal of coke would have required much stronger oxidizing conditions, at a high temperature and for long times (in fact, Raman characterization of the catalyst after treatment in air at 318 °C still showed the presence of coke, in a similar amount as for the catalyst after anaerobic experiments). We can hypothesize that a poisoning of acid sites occurs because of the deposition of heavy compounds; these compounds, however, are soon transformed into CO_x when experiments are carried out in the presence of oxygen, due to oxidizing action of V sites. In fact, V-containing samples (WV-*n* series) were much less selective to heavy compounds – and much more selective to CO_x – than WV-0.

In the final part of the experiment (Fig. 9), oxygen was again removed, and the phenomena observed were again replicated, with a pronounced deactivation effect and a rapid decline in the selectivity to acrolein.

Conclusions

The one-pot transformation of glycerol into acrylic acid can be carried out using W–V mixed oxide with the hexagonal

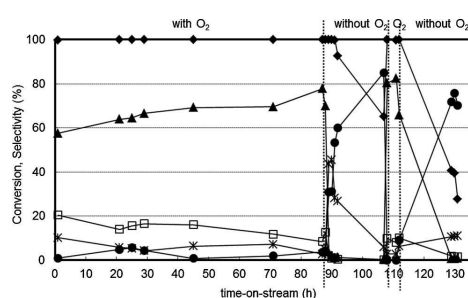


Fig. 9 Glycerol conversion (◆) and selectivity to acrolein (*), acrylic acid (□), CO + CO₂ (▲), and heavy compounds (●), in function of time-on-stream. Catalyst WV-3. Reaction conditions: temperature 318 °C; catalyst amount 0.5 g (in granules); time factor 0.0081 g_{cat} min mL⁻¹; feed composition (molar %): 2% glycerol, 4% oxygen (removed during anaerobic experiments), 40% helium, 54% water.

- bronze structure, with V⁴⁺ incorporated inside the WO₃ lattice. The optimal ratio between the two elements corresponds to an atomic ratio V/(W+V) in the heat-treated samples of 0.12–0.21; this allows combining both the acid properties of W oxide, which is an efficient catalyst for glycerol dehydration into acrolein under aerobic conditions, and the oxidizing properties of V ions. The best yield to acrylic acid obtained was 25%. However, during lifetime experiments it was found that the progressive generation of surface V⁵⁺ species, which however occurred without any structural transformation of the hexagonal bronze into a monoclinic mixed oxide, led to a decrease in the selectivity to acrylic acid and to the concomitant rise in carbon oxide formation.
- ### Acknowledgements
- The Spanish authors would like to thank the DGICYT in Spain (Project CTQ2009-14495) for financial support. MIUR (Ministero dell'Università e della Ricerca) is acknowledged for the PhD grant to SG. M.D.S. thanks the Programa de Apoyo a la Investigación y Desarrollo (PAID-00-10, Universidad Politécnica de Valencia, Spain) by concession of a short stay grant.
- ### References
- N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez and G. J. Hutchings, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 258.
 - P. Gallezot, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 734.
 - J. van Haveren, E. L. Scott and J. Sanders, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2008, **2**, 41–57.
 - T. Werpy and G. Petersen, in *Top Value Added Chemicals from Biomass*, US Department of Energy, 2004.
 - F. Jérôme, Y. Pouilloux and J. Barrault, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 586–613.
 - M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi and C. Della Pina, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 4434.
 - J. A. Kenar, *Lipid Technol.*, 2007, **19**, 249.
 - A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski and F. Lindner, *Green Chem.*, 2008, **10**, 13.
 - B. Katryniok, S. Paul, M. Capron and F. Dumeignil, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 719.
 - B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey and F. Dumeignil, *Green Chem.*, 2010, **12**, 2079.
 - J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux and W. Ueda, *Catal. Today*, 2010, **157**, 351.
 - F. Wang, J.-L. Dubois and W. Ueda, *J. Catal.*, 2009, **268**, 260.
 - J. L. Dubois, C. Duquenne and W. Hölderich, *Eur. Patent* 1 874 720, 2006, assigned to Arkema France.
 - J. L. Dubois, *WO Patent*, 2007/090991; *WO Patent*, 2008/007002, assigned to Arkema France.
 - M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 511.
 - V. Calvino-Casilda, M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Green Chem.*, 2009, **11**, 939.
 - V. Calvino-Casilda, M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Appl. Catal., B*, 2010, **95**, 192.
 - F. Cavani, *Catal. Today*, 2010, **157**, 8.
 - F. Cavani, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2010, **85**, 1175.
 - J. M. M. Millet, M. Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda and J. L. Dubois, *Appl. Catal., A*, 2003, **244**, 359.
 - T. Katou, D. Vitry and W. Ueda, *Catal. Today*, 2004, **91–92**, 237.
 - M. Sadakane, K. Kodato, T. Kuranishi, Y. Nodasaka, K. Sagawara, N. Sakaguchi, T. Nagai, Y. Matsui and W. Ueda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2493.
 - G. Busca and Chem. Rev., 2007, **107**, 5366.
 - G. Busca and Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, **1**, 723.
 - J. Rodríguez-Carvajal, FullProf, version 3.30, Laboratoire Léon rilloin (LLB), 2005.
 - F. Cavani, S. Guidetti, L. Marinelli, M. Piccinini, E. Ghedini and M. Signoretto, *Appl. Catal., B*, 2010, **100**, 197.
 - I. M. Szilagyvi, J. Madarasz, G. Pokol, F. Hange, G. Szalontai, K. Varga-Josepovits and A. L. Toth, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, **97**, 11.
 - N. E. Fouad, A. K. H. Nohman, M. A. Mohamed, M. I. Zaki and J. Anal. J. Appl. Pyrolysis, 2000, **56**, 23.
 - K. H. Cheng, A. J. Jacobsen and M. S. Wittingham, *Solid State Ionics*, 1981, **5**, 355.
 - M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerard and M. Fjglarz, *J. Solid State Chem.*, 1987, **67**, 235.
 - H. I. Eichhoff and F. Weigelz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1954, **275**, 267.
 - Z. Zheng, B. Yan, J. Zhang, Y. You, Ch. T. Lim, Z. Shen and T. Yu, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 352.
 - I. M. Szilagyvi, J. Madarasz, G. Pokol, P. Kiraly, G. Tatarkani, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Toth, A. Szabo and K. Varga-Josepovits, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4116.
 - S. S. Chan, I. E. Wach and L. L. Murrell, *J. Catal.*, 1984, **90**, 150.
 - L. Zhou, J. Zhu, M. Yu, X. Huang, Z. Li, Y. Wang and Ch. Yu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 20947.
 - C. B. Rodella, P. A. P. Nascence, V. R. Mastelaro, M. R. Zucchi, R. W. A. Franco, C. J. Magon, P. Donoso and A. O. Florentino, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 2001, **19**, 1158.
 - A. Takase and K. Miyakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**, L, 1508.
 - E. Salje, A. F. Carley and M. W. Roberts, *J. Solid State Chem.*, 1979, **29**, 237.
 - V. Bondarenka, S. Grebinskij, S. Kaciulis, G. Mattogno and S. Mickevicius, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2000, **107**, 253.
 - Ch. S. Griffith, V. Luca, J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith and G. S. Thorogood, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5648.
 - V. Luca, C. S. Griffith and J. V. Hanna, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5663.
 - A. Martin, M. Richter and Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2011, **113**, 100.
 - T. Q. Hoang, X. Zhu, T. Danuthai, L. L. Lobban, D. E. Resasco and R. G. Mallinson, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 3804.

Chapter 14

Mesoporous Phosphate Heterostructures: Synthesis and Application on Adsorption and Catalysis

Ramón Moreno-Tost, José Jiménez-Jiménez, Antonia Infantes-Molina, Celio L. Cavalcante, Jr., Diana C.S. Azevedo, María Dolores Soriano, José Manuel López Nieto, Antonio Jiménez-López, and Enrique Rodríguez-Castellón

Abstract Porous phosphate heterostructures (PPHs) are solids formed by a layered metal(IV) phosphate expanded with silica galleries obtained by combining the two main strategies for obtaining mesoporous materials [pillared layered structures (PLS') and MCM-41]. The different synthetic pathways for obtaining mesoporous phosphate structures with silica galleries with Zr- or Ti-doped silica, the study of their structural, textural and acid properties, its functionalisation with different organic substances such as propionitrile, 3-aminopropyl triethoxysilane, (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane and 3-(triethoxysilyl)propionitrile are discussed. The preparation of metal-supported catalysts and their application in gas separation, adsorption and catalysis are reviewed. Specifically, the use of Cu- and Fe-exchanged PPH for the adsorption of benzothiophene and the separation of propane/propene is the main application as adsorbent. The hydrotreating of aromatic hydrocarbons using ruthenium-impregnated catalysts via hydrogenation and hydrogenolysis/hydrocracking for the production of clean diesel fuels, the selective catalytic reduction of NO from stationary and mobile sources by using Cu-PPH with 1, 3 and 7 wt% of Cu and the selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur with vanadium-containing PPH are the three catalytic reactions of environmental interest studied.

Keywords Phosphates · Heterostructures · Adsorption · Catalysis · Pillared · Mesoporous

E. Rodríguez-Castellón (✉)

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Unidad Asociada al Instituto de Catálisis (CSIC), Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain
e-mail: castellon@uma.es

14.1 Introduction

Layered compounds have been closely related to catalysis since the beginning of the petrochemical industry. The first hydrocracking process came on stream with acid-treated clays in 1936 [1–3]. Although the role of clays as cracking catalysts was replaced by zeolites and aluminosilicates in 1964 [4], salt-loaded, acid-treated and ion-exchanged clays were still found to be efficient catalysts in many organic reactions [5, 6]. The rising of oil prices in 1973 forced the oil industry to face an entirely new problem: how to process heavy crude oils rich in metals and large refractory molecules. The concept of pillared clays (PILCs) emerged in the 1970s of the past century as a result of the search for large pore catalysts capable of cracking heavy oils [7]. Basically, it consists of converting layered clay minerals into highly porous structures by exchanging the interlayer cations with oligomeric oxo/hydroxyl cationic species which, after calcination, produce oxide pillars expanding the silicate layers. These materials demonstrate high activity in cracking process and a selectivity for products with larger molecules [8, 9]. However, the original objective of applying these materials as catalysts for FCC was unsuccessful due to their low hydrothermal stability. The main use of pillared clays was in acid catalysis [10], production of fine chemicals [11] and for the reduction of pollutants (selective catalytic reduction of NO_x and catalytic removal of volatile organic compounds [12, 13]).

This procedure to expand the interlayer region of clays was also applied to other layered materials as metal(IV) phosphates. These pillared layered solids can be considered as two-dimensional zeolite-like structures, which are prepared by cation exchange with inorganic polyhydroxocations. Upon heating, these oligomeric cations give rise to oxide nanoparticles, which sustain the layers permanently apart and create zeolite-like interlayer and interpillar spaces, thus yielding materials with high surface areas and acidity [14]. For example, pillared materials prepared from layered α -zirconium phosphate have been extensively studied and they have been shown to be active in acid-catalysed reactions [15], in oxidative dehydrogenation of light alkanes [16] and as a support of active phases in reactions such as hydrogenation of aromatic hydrocarbons [17] and hydrodesulphurisation of thiophene [18].

At the beginning of the 1990s of the past century, Mobil Oil scientists reported a new method for preparation of mesoporous materials using surfactant molecules as a template for inorganic silica arrays [19]. By interaction of surfactant micelles with inorganic species, three geometries can be obtained: hexagonal (MCM-41), cubic (MCM-48) and lamellar (MCM-50), with subsequent applications as catalysts and adsorbents [20]. Only for the first and second geometries, after the surfactant molecules are removed, generally by calcination, porous materials with high specific surface areas and well-defined porous diameters are obtained. However, in the case of materials with a lamellar geometry, the removal of the surfactant gives rise to the collapse of the structure and a non-porous material occurs. In 1995 Galarneau et al. [21] proposed a new way to obtain thermally stable porous materials from cationic layered clays by combining the two main strategies for

obtaining mesoporous materials [pillared layer structures (PLS') and MCM-41]. The synthesis of such materials consists of intercalating cationic templates and neutral amine co-templates in the interlayer space of clays forming micelle structures; then, the silica pillars are created by in situ hydrolysis and condensation of a silica source around the micelle structures and finally the organic templates are removed from the material by a classical calcination, producing materials with a high surface area and combined micro- and mesoporous structure. This new class of materials was called porous clay heterostructures (PCHs).

The synthesis of an MCM-50-type lamellar zirconium phosphate, expanded with cationic surfactant molecules, was firstly reported by Jiménez-Jiménez et al. [22]. This phosphate was used as a starting material for the insertion of gallium oxide into its interlayer space by cationic exchange of the surfactant guest with oligomeric gallium species, leading to a porous structure, as is the case for PLS materials. Here, we have studied the use of a surfactant-expanded zirconium phosphate for the formation of silica galleries into the interlayer space, analogous to the PCH material, which shall be named a porous phosphate heterostructure (PPH). With this method, MCM-50 zirconium phosphate materials can be used as precursor for the synthesis of mesoporous solids and a new field for application of these materials can be opened. Thus, this chapter reviews PPH materials focusing on the synthesis, characterisation and their applications.

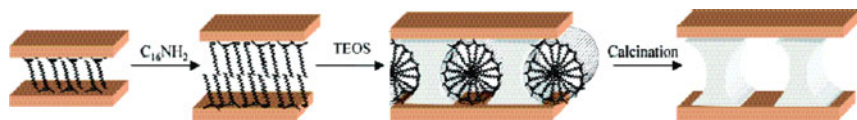
14.2 Synthesis of Si-PPH

The synthesis of Si-PPH materials is based on the method developed by Jiménez-Jiménez et al. [23]. Briefly, the synthesis was carried out by using cetyltrimethylammonium (CTMA)-expanded zirconium phosphate as precursor, which was prepared with a solution of CTMABr in *n*-propanol, H_3PO_4 and zirconium(IV) *n*-propoxide. The solid thus obtained (CTMA-ZrP) [22] was suspended in water and a solution of hexadecylamine in *n*-propanol was added as co-surfactant. After 1 day under stirring, a solution of TEOS in *n*-propanol was added as reactant to generate the silica galleries. This suspension was stirred at room temperature for 3 days. The solid obtained was then centrifuged, washed with ethanol and dried at 333 K in air. This as-prepared material was calcined at 823 K for 6 h. These materials were prepared by varying the hexadecylamine/P and TEOS/P molar ratios.

The starting material CTMA-ZrP has an expanded MCM-50 structure where the cationic molecules of cetyltrimethylammonium are inserted into the interlayer space of zirconium phosphate, with a basal spacing of 33 Å. From this basal spacing of 33 Å, it is possible to deduce that surfactant molecules are forming a double layer in the interlayer space with the alkyl chains slanted at 55° with respect to the layers. This basal spacing is shorter than expected, which supposes an imbrication of alkyl chains. On the other hand, due to the fact that the cross section of the polar head of CTMA is larger than that corresponding to an exchange site, and since the alkyl chains are imbricated, only two of every three acid sites will be neutralised [22].

When hexadecylamine is added, this basic molecule can enter between the chains of CTMA and neutralise the remaining acid sites on the α -zirconium phosphate layer.

These expanded materials (with and without the neutral co-surfactant) are used for the formation of silica galleries in the interlayer space using these organic molecules themselves as templates (Scheme 14.1). The preservation of the d_{001} diffraction peak at low angle after calcination indicates that the structure does not collapse after the removal of the surfactant; thus the formation of the silica galleries in the interlayer space of the phosphate holds the zirconium phosphate layers apart. In contrast to the method previously used in the synthesis of PCH [21], these PPH materials can also be obtained without the addition of the neutral co-surfactant. This is made possible due to the high cation exchange capacity (CEC) of zirconium phosphate (6.63 meq/g) in comparison with clay minerals, which exhibit much lower CEC values (0.7–1.12 meq/g).

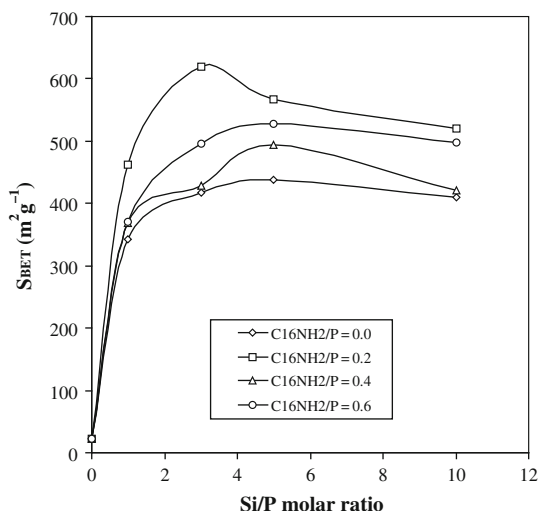


Scheme 14.1 Synthesis of the mesoporous zirconium phosphate heterostructure. From [23], with permission from The Royal Society of Chemistry

Several materials were synthesised by varying the TEOS/P and the co-surfactant/P molar ratios. Four co-surfactant/P ratios were tested (0, 0.2, 0.4 and 0.6). The most significant difference is that of the definition and intensity of the d_{001} diffraction peak. The most intense peaks are observed for the solid with a $C_{16}NH_2/P$ molar ratio of 0.2. This behaviour can be explained taking into account that a critical amount of surfactant is necessary for templating the silica galleries. The influence of the added amount of TEOS (molar ratios of 1, 3, 5 and 10) was also studied showing that with the lowest molar ratio, the obtained material exhibits a low intensity d_{001} diffraction peak due to the small amount of added TEOS which is insufficient for the adequate formation of the galleries. However, for the other materials of this series, relatively high-intensity d_{001} diffraction peaks are obtained, this being indicative of the existence of quite well-ordered structures.

These materials have been characterised by N_2 adsorption–desorption at 77 K, showing type IV isotherms, which correspond to mesoporous materials. The BET surface values observed (340–619 m^2/g) are quite high in comparison to those observed for CTMA–ZrP after calcination at 823 K (22 m^2/g). These values indicate the presence of a silica structure in the interlayer space of the zirconium phosphate, resulting in a porous system accessible to the N_2 molecules. The highest value of BET surface (619 m^2/g) was obtained with a co-surfactant/P molar ratio of 0.2 and an added TEOS/P molar ratio of 3 (Fig. 14.1). The lamellar nature of this material can clearly be observed in the TEM image [23]. Materials synthesised without co-surfactant show the lowest surface area values. This is probably due to the existence of an insufficient amount of surfactant for the adequate formation of the galleries.

Fig. 14.1 BET surface evolution with co-surfactant/P and TEOS/P molar ratio added. Reproduced from [23], with permission from The Royal Society of Chemistry



The acidity of these materials was evaluated by TPD- NH_3 . The acidity of these materials comes from the presence of free P–O–H groups located on the layers of zirconium phosphate, as well as from the presence of silanol groups on the surface of the silica galleries. Moreover, silanol groups will display enhanced acidity due to the inductive effect from the layer. When the total acidity is normalised by taking into account the surface area of the acid solids, the surface density of acid sites of the studied materials is obtained. According to this parameter, the density of acid sites decreases with the increase in the TEOS/P molar ratio used in the synthetic process. This indicates that when TEOS molecules are hydrolysed into the interlayer space of zirconium phosphate, the P–O–H groups are either neutralised or covered by the silica framework and in this case the acidity generally arises from free Si–O–H groups only. This produces a decrease in the number of the available P–O–H groups and thus a concomitant reduction of the acidity. The material with a TEOS/P molar ratio of 3 and hexadecylamine/P molar ratio of 0.2 [3-SiPPH(0.2)] was chosen as a representative material taking into account its high surface area, acidity and crystallinity. The 3-SiPPH(0.2) material exhibits 1.70 mmol NH_3/g desorbed between 373 and 823 K, revealing it to be a very acidic solid, especially having strong acid centres, since 58% of the total ammonia desorption takes place in the temperature range of 573–823 K [23].

The physical and chemical properties of these new materials named PPH can be modified by different procedures. The silica galleries have been doped with other chemical elements to improve acid or redox characteristics so as to enhance their potential application on specific catalytic reactions. Also, the silica galleries can be functionalised with different organic groups and hybrid porous phosphate heterostructures can be obtained. Finally, pristine PPH material can be used as support of other chemical species, which can be incorporated by classical wet impregnation or by cationic exchange because of the high CEC of PPH material (1.7 meq/g).

In the following sections, a summary of the procedures used to obtain these new derivatives of PPH materials is presented.

14.3 Doping the Silica Galleries

Several studies have been carried out after the publication of the synthesis of mesoporous silica MCM-41 doped with Zr [24] or Ti [25]. For Zr–MCM-41, acid properties are useful in its applications as acid catalyst [26] or as support of noble metals for hydrogenation and hydrogenolysis/hydrocracking reactions [27]. However, for Ti–MCM-41, their redox properties prompt this material to be used as catalyst for the selective oxidation of organic compounds such as epoxidation reactions using H_2O_2 [28]. We have considered the possibility of obtaining analogous solids by doping a silica PPH with Zr or Ti [29], which can be used for the same catalyst application as Zr–MCM-41 and Ti–MCM-41 when higher acidities are required. Chemical (acid and/or redox) properties of these materials can be modified by doping the silica galleries with different elements. In this case, zirconium or titanium ions have been incorporated into the silica array due to the potential effect of these elements in the acid and redox properties of the obtained solids.

As stated above, the best experimental conditions were hexadecylamine/P and TEOS/P molar ratios of 0.2 and 3.0, respectively, in order to obtain a solid with high surface area and acidity [23]. These molar ratios were also used in the preparation of mixed Si/Zr– and Si/Ti–PPH. Thus, the molar ratio of (Si+M)/P used was 3, where M is the doping element (Zr or Ti in this case). For each type, two solids were synthesised using Si/M molar ratios of 5 and 25.

For the material doped with titanium, the intensity and definition of the d_{001} diffraction peak is analogous to that of pure silica. However, when it is doped with zirconium, a less ordered structure is obtained. In general, the d_{001} values, in all cases, are close to those of the pristine pure Si–PPH material, which is indicative that hydrolysis and condensation of the respective mixed alkoxide give rise to a similar inorganic structure, with basal spacing values similar to those of Si–PPH [29].

The Si/M atomic ratio was calculated by XPS to determine the distribution of the doping agent in the silica framework. The surface Si/M molar ratio is lower than the theoretical values for the Si/Zr–PPH solids; however, the opposite occurs in the case of Si/Ti–PPH solids. This can be explained by taking into account the different hydrolysis rate of the alkoxides used as source of Zr and Ti with respect to TEOS. The hydrolysis rate of titanium(IV) propoxide is slower than that of TEOS, and not all are hydrolysed, thus yielding a surface Si/Ti molar ratio higher than the theoretical amounts that were added. Nevertheless, for Zr/Si PPH the inverse situation is observed because of the high hydrolysis rate of zirconium(IV) propoxide, leading to zirconium species located inside the inorganic galleries.

The textural properties of these materials show in all cases relatively high BET surface areas ($>400 \text{ m}^2/\text{g}$), but in comparison with pure silica PPH ($620 \text{ m}^2/\text{g}$), the incorporation of Zr or Ti causes a decrease in the BET surface area. This decrease

can be due to the formation of less ordered structures upon the incorporation of Zr or Ti. The pore size distribution indicates a narrow range of pore diameters in the materials with the maximum centred at 17 Å, therefore lying within the mesoporous range.

The evaluation of acid activity of these materials by means of the isopropanol test shows that doped materials are more readily deactivated than pristine Si-PPH. This fact is due to the presence of Lewis acid sites generated by the presence of Zr and Ti, which favour the formation of coke poisoning and partial deactivation of the solid.

Vanadium was also successfully incorporated into the silica galleries [30]. Several solids were prepared in *n*-propanol by varying the Si/V molar ratio from 1 to 25. Materials, both with and without TEOS, were also prepared by using water, instead of *n*-propanol, as solvent. The solid with the lower vanadium loading shows the characteristic low-angle diffraction peak at 2.5°. In this case, the inorganic galleries of silica/vanadia are well formed in an analogous way as pure silica PPH material. However, with a further incorporation of vanadium, the diffraction peak at low angle disappears. This can be attributed to the formation of amorphous structures in which the crystalline order was destroyed due to the formation of a mixed silica/vanadia inorganic framework in the interlayer space. The XRD patterns at high angle show the V₂O₅ characteristic diffraction peaks for samples with Si/V molar ratios of 2 or lower. The presence of V₂O₅ crystallites is proved by the drastic decrease of BET surface with the V loading, varying from 795 m²/g for Si/V = 25 to only 60 m²/g for Si/V = 1. Both the sample synthesised without TEOS (NT-5PPH) and the sample obtained in aqueous media (Vw-5PPH) exhibit strong reflection lines assigned to V₂O₅ (Fig. 14.2), but also those due to the presence of ZrP₂O₇ (JCPDF-85-0896) formed by the collapse of the interlayer space, and formation of P–O–P bounds between neighbour layers by condensation of P–OH groups. The presence of pyrophosphate is also observed for pure silica PPH. The presence of

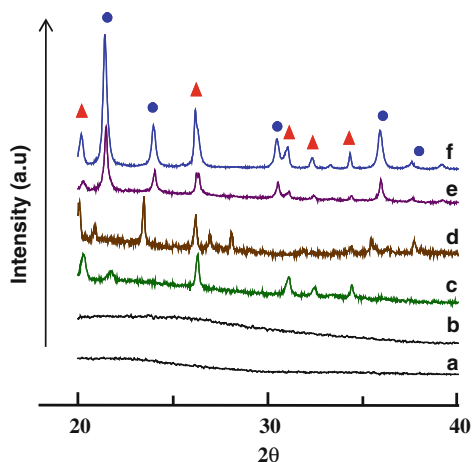


Fig. 14.2 XRD patterns of catalysts: (a) V-25PPH; (b) V-5PPH; (c) V-2PPH; (d) V-1PPH; (e) Vw-PPH; (f) NT-5PPH. Symbols: (▲) V₂O₅ (JCPDS: 41-1426); (●) ZrP₂O₇ (JCPDS: 85-896)

V₂O₅ crystallites is also confirmed by Raman spectroscopy by the bands at 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 and 159 cm⁻¹, which are related to the presence of V₂O₅ crystallites [31], while the appearance of a band at 1020 cm⁻¹ is related to the presence of isolated V⁵⁺ species (terminal V=O bond of an amorphous cluster of V₂O₅) [32]. Accordingly, isolated species and V₂O₅ crystallites are observed in the sample with Si/V = 5, while V₂O₅ crystallites are formed on samples prepared with lower Si/V ratios.

14.4 Functionalisation of Silica Galleries

Another way of modulating the properties of silica PPH is to incorporate functional groups [33], i.e. propionitrile groups, in the silica galleries to provide new properties to these solids. The presence of propionitrile (CN) groups on the silica galleries is achieved by adding to the expanded zirconium phosphate a triethoxysilyl propionitrile precursor together with TEOS under a TEOS/CN molar ratio of 5 or 50, while maintaining the Si/P molar ratio of 3. In this case, the calcination of the solid with the surfactant would lead to the destruction of the propionitrile group, therefore the elimination of the surfactant from inside the silica galleries is achieved by extraction with a EtOH/HCl solution.

The presence of nitrile groups in the synthesised solids is verified by CNH analysis and IR spectroscopy by the stretching vibration of the C≡N bond at 2256 cm⁻¹. The BET areas of the pristine Si-PPH and the functionalised solids are quite high, 620 and 530 m²/g for Si-PPH and CN5-PPH, respectively, in spite of the presence of propionitrile groups. However, the application of pressure to the powder for preparing disks clearly reduces these values (around 65% for pure silica heterostructure Si-PPH and between 95 and 99% for hybrid materials). The dramatic decrease of the surface area (around 500 m²/g for powder and less than 20 m²/g for pressured discs) as well as the vanishing of the *d*₀₀₁ reflection line in the XRD diffractograms seems to indicate the collapse of the hybrid solid structure. This fact may be attributed to (i) the formation of bonds among the nitrile groups with the surface P-O-H groups, or with the less acidic surface Si-O-H groups, giving rise to cross-linking and the consequent reduction of the surface area and (ii) the blocking of pores by flexible -CH₂-CH₂-CN groups. Moreover, propionitrile groups can migrate to the external surface. This fact is proved by XPS analysis, which shows an enrichment of the surface with C and N, suggesting that the pressure produces the departure or the segregation of propionitrile groups out to the surface.

On the other hand, various organic compounds have been introduced into the silica galleries providing new properties to the PPH. The precursors of the organic moieties were 3-aminopropyl triethoxysilane; (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane; vinyltrimethoxysilane; phenyltriethoxysilane and 3-(triethoxysilyl)propionitrile, which functionalise the surface of silica galleries due to the co-condensation of TEOS and the respective organosilane. The solids obtained were named X*n*-PPH, where X indicates the organic groups (N, S, V, Ph and CN for 3-aminopropyl,

3-mercaptopropyl, vinyl, phenyl and propionitrile, respectively) and n denotes the TEOS/organosilyl-derived molar ratio used.

The incorporation of the different organic groups was carried out by co-condensation of a mixture of corresponding organosilane and TEOS into the interlayer space of the surfactant-expanded zirconium phosphate. The incorporation of organic groups into the structure was studied using several techniques. Thus, CNHS or CNH elemental analyses were used for the determination of mercaptopropyl, propionitrile and 3-aminopropyl, whereas UV spectrophotometry was used for detecting the presence of vinyl and phenyl groups. The tendency of the incorporation of organic groups as a function of their nature is shown in Fig. 14.3. A high incorporation of organic groups is observed for polar groups such as propionitrile and aminopropyl. However, for non-polar groups, such as phenyl derivatives, low incorporation is observed. This suggests that the polarity of organic molecules can be a determining factor in the incorporation of organic groups in the inorganic galleries, which can be explained by the mechanism proposed in the formation of these PPH materials (see Scheme 1). When the rod-like surfactant molecules used as templates for the silica galleries accommodate inside the interlayer space, the polar heads of the surfactant molecules are oriented towards the surface where the silica precursors (TEOS and organosilane) will be hydrolysed and condensed. In the case of polar organic groups, their presence favours such mechanism, which causes a high incorporation of polar organic molecules in the hybrid material, contrary to what happens with non-polar molecules, for which a low incorporation is observed. Additionally, the largest size of phenyl groups with respect to the other organic groups used may also determine their low incorporation.

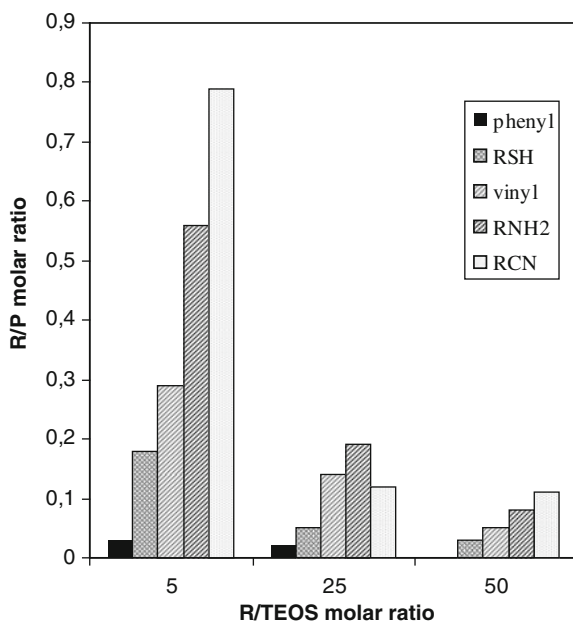
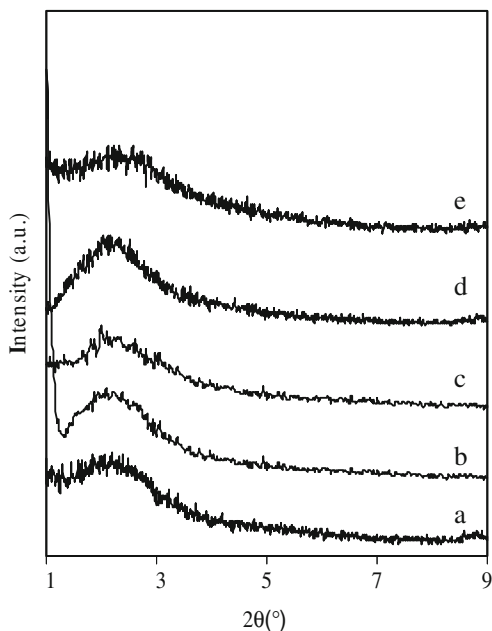


Fig. 14.3 Incorporation of different organic groups as a function of TEOS/organosilane molar ratio added

Fig. 14.4 XRD patterns for (a) CN25–PPH, (b) Ph25 PPH, (c) S25–PPH, (d) N25–PPH and (e) V25–PPH



In all cases, after the extraction process, a broad peak at low angle is observed, corresponding to the d_{001} diffraction (Fig. 14.4). This is indicative that zirconium phosphate layers are expanded by the formation of silica galleries in interlayer space. Thus, when the TEOS/organosilane molar ratio decreases, the intensity of the diffraction peak decreases, and for the N5–PPH material, no diffraction peak is observed. Also, for organic groups with low polarity (vinyl and phenyl), the intensity of the d_{001} reflection line decreases, which is more evident for the material with the highest amount of incorporated organic groups (corresponding to a TEOS/organosilane molar ratio of 5).

The N_2 adsorption–desorption isotherms at 77 K of this kind of materials are of type IV corresponding to mesoporous materials. The observed BET surface area values of these hybrid materials are high (see Table 14.1), which indicates that silica galleries are present into the interlayer space of zirconium phosphate. However, in all the cases these BET surface areas are lower than those of the pristine PPH pure silica materials. This indicates that the incorporation of organic molecules on the surface of silica galleries hinders the correct formation of silica galleries, as observed in the XRD patterns.

Regarding the pore volume, these hybrid solids present high values. In this case, some materials show higher values of pore volume and average pore diameter than does the pristine PPH material. This can be due to the contribution of pores of larger sizes formed by the face–edge or edge–edge interaction of different particles, which is characteristic of pillared layered structures.

Table 14.1 Basal spacing and textural properties of different hybrid PPH materials

Material	R/P (molar ratio)	d_{001} (Å)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	d_p (Å)
PPH	–	40	620	0.543	30.9
S-5PPH	0.18	40	472	0.513	37.9
S-25PPH	0.05	40	506	0.521	37.8
S-50PPH	0.03	44	537	0.522	36.8
N-5PPH	0.56	–	223	0.411	63.9
N-25PPH	0.19	40	355	0.437	47.5
N-50PPH	0.08	42	556	0.618	37.4
CN-5PPH	0.79	38	516	0.607	42.9
CN-25PPH	0.12	40	565	0.658	43.9
CN-50PPH	0.11	37	513	0.567	40.1
V-5PPH	0.29	36.5	556	0.609	42.2
V-25PPH	0.14	38	475	0.495	39.2
V-50PPH	0.05	38	574	0.495	39.9
Ph-5PPH	0.03	33	498	0.516	39.1
Ph-25PPH	0.02	39	545	0.596	41.8
Ph-50PPH	0.001	39	571	0.657	44.6

N, S, V, Ph and CN for 3-aminopropyl, 3-mercaptopropyl, vinyl, phenyl and propionitrile, respectively.

14.5 PPH as Support of Other Chemical Species

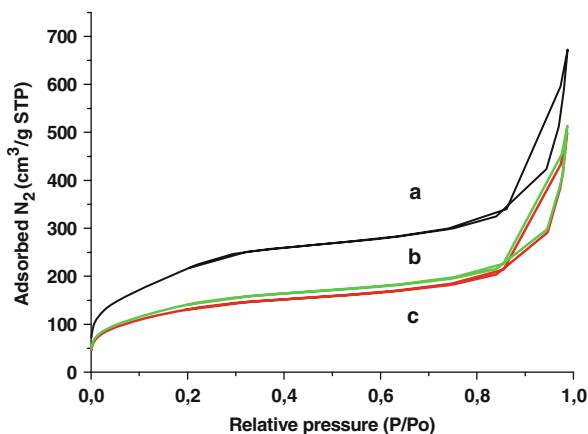
Given the physical and chemical properties of the PPH material, it may be used as support for other chemical species with potential applications in catalysis or adsorption. Thus, as the PPH material presents high ionic exchange capacity (1.73 meq/g), Cu(II) and Cu(I) were incorporated using such procedure [34]. These exchanged materials preserve the diffraction peak at low angle, which indicates that the silica gallery structure is preserved into the interlayer space. However, a decrease of the BET surface area is observed compared to the pristine PPH material. Thus, values of 409 and 325 m²/g are reported for Cu(II) and Cu(I) exchanged materials, respectively. These materials have been studied for gas separations [34].

Although new materials derived from PPH can be obtained by cation exchange, the preparation of new materials by wet impregnation of PPH with solutions containing other chemical species is profusely used. Fe(III) was impregnated into the mesoporous structure of Si-PPH by mixing the support with aqueous and organic (ethanol) Fe(NO₃)₃•9H₂O solutions. Added metal salt in solution was calculated so as to incorporate around 2 wt% of iron in the impregnated material. The solvent was evaporated to dryness under constant stirring (80 °C) and the obtained solid was dried and then calcined at 550 °C. Table 14.2 summarises the textural properties obtained from N₂ adsorption/desorption measurements and in this case a Si-PPH with a much higher BET surface area was obtained. As mentioned before, the impregnation process tends to decrease the surface area and pore volume, whereas a slight increase in average pore diameter is observed. However, the

Table 14.2 Textural properties of Si–PPH and Fe/Si–PPH materials determined from N₂ adsorption/desorption isotherms at 77 K

Sample	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
Si–PPH	772	1.041	3.5
Fe–PPH (H ₂ O)	428	0.633	4.0
Fe–PPH (ethanol)	482	0.650	3.7

isotherm shape (see Fig. 14.5) and X-ray diffractogram at low angle confirm that the porous framework is maintained despite the incorporation of Fe. Table 14.3 brings atomic concentrations for the various elements detected on the material surface. Iron may be found in very small concentration on the surface; however, the mass concentration as determined by ICP reveals that most of the iron is present in the bulk of the material, rather than on the surface. This is particularly true for the impregnation carried out in aqueous solution. Nevertheless, in both cases, incorporation of iron into the bulk material was about the same for both impregnation procedures and reached around 85% of the intended metal concentration (2 wt%).

Fig. 14.5 Nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K for Si–PPH (a) and Fe/Si–PPH impregnated from ethanolic (b) and aqueous (c) ferric nitrate solutions**Table 14.3** Atomic concentrations of Si–PPH and Fe/Si–PPH materials determined from XPS

Sample	O	Si	Fe	P	Zr
Si–PPH	68.1	25.7	–	4.2	2.0
Fe/Si–PPH (impregnated in H ₂ O)	66.9	26.4	0.2 (0.5) ^a (1.7) ^b	4.4	2.1
Fe/Si–PPH (impregnated in EtOH)	67.6	25.7	0.4 (1.04) ^a (1.7) ^b	4.2	2.1

^aMass concentration converted from XPS atomic concentration

^bMass concentration as determined from ICP-OES

XPS analysis reveals that iron is present on the surface as Fe(III), very likely as ferric oxide. The XRD at low angle reveals that the incorporation of iron from aqueous solution does not change significantly the broad peak observed at around $2\theta = 2^\circ$, which is characteristic of the mesoporous arrangement and formation of silica galleries. However, for the material impregnated from ethanolic solution, this peak is nearly indistinguishable. These materials have been tested for the adsorption of benzothiophene in order to estimate their potential as selective adsorption of refractory sulphur cyclic compounds from hydrotreated naphtha streams. The adsorption isotherm of benzothiophene from solution (in hexane) is shown in Fig. 14.6, together with other inorganic adsorbents. Adsorption capacity is comparable to other mesoporous materials proposed in the literature [35]. Infrared spectra of Fe/Si-PPH submitted to benzothiophene vapours at 25°C were recorded in order to investigate the type of interaction of these materials with BT upon adsorption. Before passing BT vapours over the sample, the adsorbent was activated in situ at 350°C under He flow for 1 h. Each of the curves shown in Fig. 14.7 represents the measured spectrum at a given contact time subtracted from the spectrum of the clean sample. Increasing absorbance peaks may be observed at the following regions: 3750, 1670 and 1530 cm^{-1} . In the first region, around 3750 cm^{-1} , the absorbance peaks may be assigned to stretching vibrations of terminal silanol groups, which may indicate that either the sulphur atom or the cyclic thiophenic ring interacts with terminal hydroxyl groups, as suggested by Gutierrez-Alejandre et al. [36]. At 1670 cm^{-1} , absorbance peaks may be due to stretching vibrations of the C=O bond, possibly as a result of interactions between carbon atoms in the thiophenic ring and oxygen atoms from the adsorbent structure. The peak around 1530 cm^{-1} is generally correlated to stretching vibrations of C=C bonds present in aromatic molecules. The increasing intensity of this peak without changes in position and shape suggests that BT is adsorbed without aromatic ring opening.

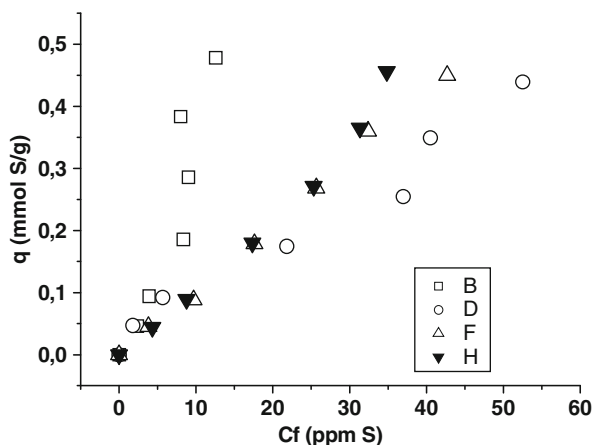


Fig. 14.6 Adsorption isotherm of benzothiophene from solution (hexane) at 25°C for Si-PPH as compared to other mesoporous inorganic solids

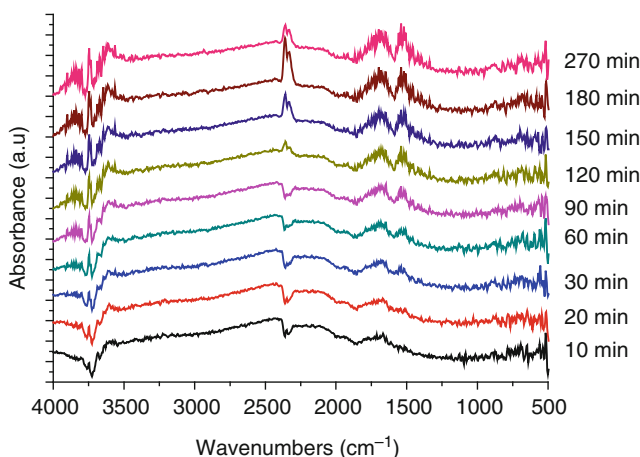


Fig. 14.7 FTIR spectra for increasing contact time of Fe/Si-PPH with benzothiophene vapours at 25°C. Each spectrum is the result of the subtraction of the measured spectrum from that obtained with the clean and activated sample

Finally, several materials such as PPH with Cu [37], Ru [38] and V [39] were prepared by wet impregnation. These new materials are mainly synthesised to be used as catalysts, and their performance will be described in the next section.

14.6 Applications in Catalysis and Adsorption of Si-PPH

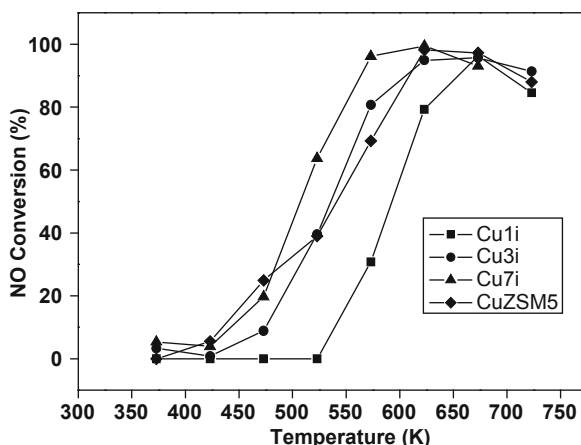
As mentioned previously, this porous phosphate heterostructure may be considered as a layered material, synthesised using a variation of the synthesis procedure typical of MCM-41 materials. This solid presents high thermal stability, surface area and acidity, which is appropriate to disperse an active phase or to be used directly in acid reactions. In the literature there are numerous papers published on applications of layered materials (clays, hydrotalcites, PILCs) in catalysis. Thus, one of the first examined applications of PPH was in the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x [37], hydrotreating processes [38] and selective oxidation of H_2S to sulphur [30, 39], to avoid (or decrease) NO_x emissions to the atmosphere from stationary or mobile sources or to treat hydrogen sulphide (H_2S) emissions originated from petroleum refineries and gas plants. These are three of the most significant catalytic reactions with considerable environmental impact. Other application fields were the separation of propane and propene [34] and in electrochemistry [33].

Over recent years an amazing increase in the number of vehicles equipped with diesel engines has taken place in Europe. Among the disadvantages of these engines are the emissions of nitrogen oxides (NO_x) and particulate matter. The current and future European legislation for the control of NO_x emissions from heavy-duty vehicles foresees the obligatory treatment of exhaust gases in order to reduce the emissions of NO_x to pre-established levels. The EURO V regulations took effect

in 2008 and have obliged a decrease in NO_x emissions from the previous level of 3.5 down to 2 g kW/h. At present, the urea-SCR process is considered to be the most promising way to decrease NO_x emissions produced by heavy-duty vehicles, especially trucks. Companies such as Siemens and MAN have developed catalytic systems employing urea as a reductor for these vehicles. The disadvantages of ammonia are avoided by using urea since the latter is non toxic, widely used in agriculture as a fertiliser and it is utilised in solution.

Within this context, Cu-PPH (1, 3 and 7 wt% of Cu) catalysts were prepared by the impregnation method and tested in the selective catalytic reduction of NO with ammonia as active catalysts for the control of the NO_x emissions from heavy-duty vehicles. At present, the Cu-zeolite catalysts are some of the most commonly studied materials for their role as active catalysts in the SCR of NO using ammonia or hydrocarbons as reducing agents. Therefore, a CuZSM5 (Si/Al ratio of 20) catalyst was prepared as a reference catalyst.

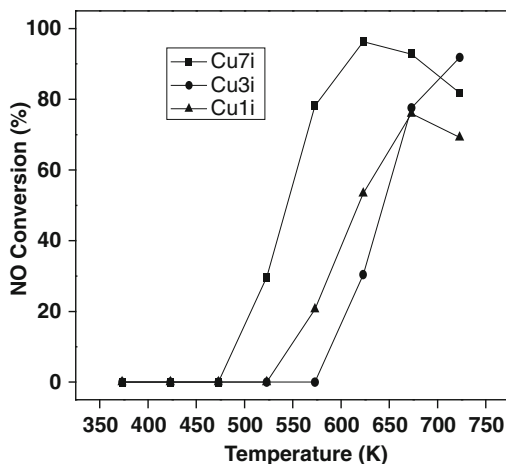
Fig. 14.8 NO conversion as a function of the reaction temperature for the Cu1i and CuZSM5 catalysts. Experimental conditions: NO (1000 ppm), NH_3 (1000 ppm), O_2 (2.5 vol%); total flow 150 ml/min. Reproduced from [37], with permission from Elsevier



These catalysts are highly active, achieving 100% of NO conversion in some cases. Interestingly, with only 1 wt% Cu, this Cu1i catalyst reached 96% of NO conversion at 673 K and a higher metal loading had a minor effect on NO conversion (see Fig. 14.8). This fact points out that very active copper species should be present over CuPPH catalysts. On the other hand, the Cu7i and Cu3i catalysts are more active than CuZSM5 catalyst at lower temperatures. The pristine Si-PPH support shows no catalytic activity over the entire range of temperatures assayed, meaning that the activity is due to the presence of copper as CuO particles or Cu^{2+} ions associated with surface oxygen. This fact implies that the presence of acid sites (Brønsted or Lewis) on the support is not enough to promote SCR of NO with NH_3 over these catalysts.

For SCR technology, it is necessary to know the behaviour of the catalysts when H_2O is present in the feed because water is a by-product of the SCR reaction. Water accounts for up to 18% of the exhaust gas volume in diesel engines, therefore the

Fig. 14.9 NO conversion as a function of the reaction temperature for the Cu₇i and CuZSM5 catalysts in the presence of 14 vol% H₂O. Experimental conditions were the same as reported in Fig. 14.8. Reproduced from [37], with permission from Elsevier



catalysts must not suffer any deactivation in the presence of water in the feed. Figure 14.9 shows the catalytic results when 14% (v/v) of H₂O is added to the feed. In general a slight decrease in NO conversion is observed, although the NO conversion still reaches values above 92%, whilst maintaining excellent catalytic activity. This effect is reversible, with the initial activity being resumed when water is removed from the feed.

In addition to the effect of water on the catalytic behaviour of these copper catalysts, the effect of the presence of SO₂ has also been studied, since SO₂ is also present in diesel engine exhaust gases. The current SO₂ concentration in gases emitted by diesel engines ranges around 15 ppm. Nevertheless, more severe conditions have been applied in order to simulate the poisoning of the catalysts with this substance. Figure 14.10 shows the main catalytic results when 100 ppm of SO₂ is added to the feed. In general, a smooth reduction in activity is observed for all catalysts, this reduction being larger for catalysts with lower copper loading. The maximum activity temperatures are also observed to rise. The Cu-PPH catalysts show an increase of N₂O production. Moreover, XPS results revealed no presence of sulphated species on the catalysts, which could lead to deactivation. The catalysts can be shaped as monoliths using Metocell, demonstrating the ease with which these catalysts can be moulded.

The application of current and future environmental legislations concerning exhaust emissions in the European Union implies the use of cleaner diesel fuels to avoid high particle emissions. The main focus of the legislation is on the reduction of polyaromatic hydrocarbons and sulphur content as well as an increase in the cetane number of diesel. These types of emissions are mainly related to the aromatic content of fuels [40] which on combustion produce particulate matter in the size range between 0.08 and 1 µm. They are breathable and have a significant health impact. On the other hand, the increased demand of diesel in the European Union has led to the use of fuels which are derived from the fractions of light cycle oil

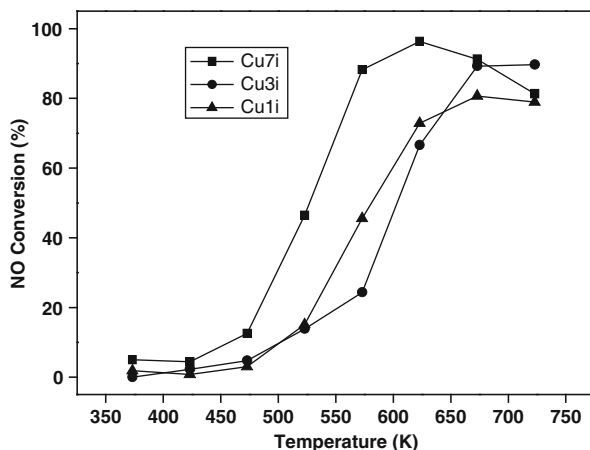


Fig. 14.10 NO conversion as a function of the reaction temperature for the Cuxi catalysts in the presence of 100 ppm SO₂. Experimental conditions were the same as reported in Fig. 14.8. Reproduced from [37], with permission from Elsevier

(LCO) produced in fluid catalytic cracking (FCC) plants [41]. The improvement of the LCO fractions may be achieved by (i) reducing the aromatic content, which also increases the cetane number; (ii) decreasing the sulphur content and (iii) increasing the cetane number with hydrogenolysis/hydrocracking reactions.

Regarding this issue, PPH materials could be adequate candidates to be used as support for active phases in hydrotreating processes. Mesoporous phosphate heterostructure (PPH) materials have been used as supports of ruthenium catalysts with a 5 wt% metal content (RuPPH) [38]. A pristine support (SiPPH) was used, as well as a potassium-exchanged material (denoted as KSiPPH), which was prepared by cation exchange of the pristine support to reduce its original acidity by 20%. Ruthenium supported on both SiPPH and KSiPPH was obtained by incipient wetness impregnation method using an aqueous solution of ruthenium(III) chloride and reduction at 400 °C without previous calcinations.

Both catalysts (RuPPH and KRuPPH) were tested in the hydrogenation and hydrogenolysis/hydrocracking of tetralin under high hydrogen pressure in the temperature range of 240–375 °C. This reaction was chosen as a model reaction to evaluate the catalytic performance of this family of supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of aromatic hydrocarbons. The conversion of tetralin and the yields of the different reaction products obtained with both catalysts are shown in Fig. 14.11. They show a similar catalytic performance, although the RuSiPPH catalyst displays better activity at 350 °C, presenting 95% steady-state conversion and a very good balance between yields of hydrogenation (55%) and hydrogenolysis/hydrocracking products (28%). Considering the influence of the reaction temperature on selectivity towards the different reaction products, the formation of hydrogenation products is favoured at low temperatures due to the exothermic

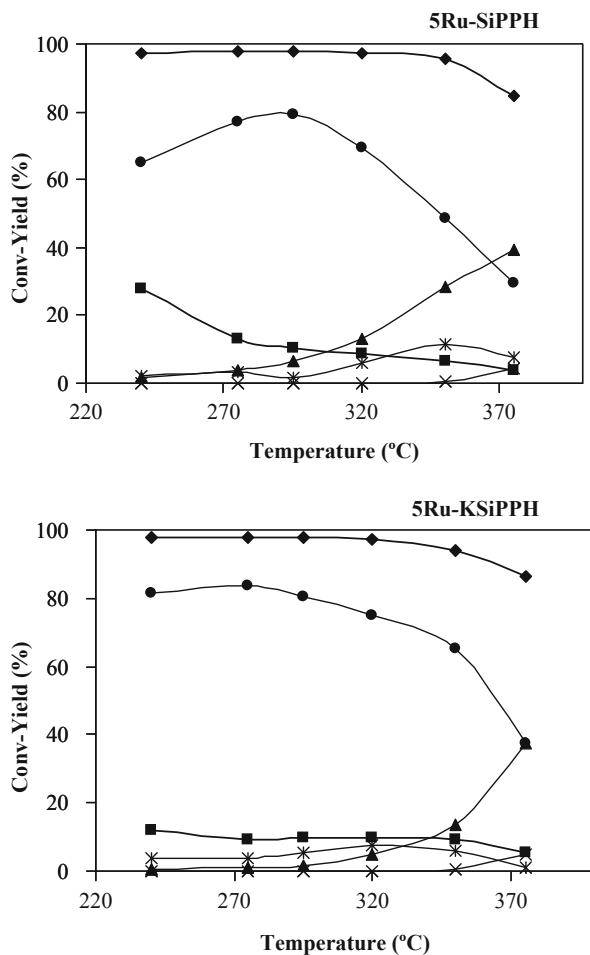
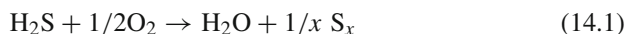


Fig. 14.11 Evolution of the conversion of tetralin hydrogenation and hydrogenolysis/hydrocracking and yield of the different reaction products as a function of the reaction temperature on ruthenium catalysts: (♦) conversion, (●) *trans*-decalin, (■) *cis*-decalin, (▲) HCC, (×) naphthalene and (*) VC. Experimental conditions: H_2/THN molar ratio = 10.1, $P(H_2)$ = 4.5 MPa, $P(N_2)$ = 1.5 MPa, LHSV = 6 h^{-1} ; GHSV = 1300 h^{-1} ; contact time = 2.8 s. Reproduced with permission from Elsevier

character of the hydrogenation reaction. In fact, the yield of hydrogenation products (*trans*- and *cis*-decalins) decreases from 93% at 240 °C to 33% at 375 °C for the RuPPH catalysts and from 93% at 240 °C to 43% for the RuKPPH catalysts. It is clear that hydrogenation reactions take place on metal particles and, since both catalysts have the same metal content, the hydrogenation performance is similar. The *trans*- to *cis*-decalin ratio is also very high for both catalysts over the complete range of temperatures studied. The thermodynamics associated with the catalytic

process favours the formation of *trans*-decalins, which means that the hydrogenation process is governed by thermodynamic equilibrium. However, the decrease in the formation of decalins at higher reaction temperatures could be due to their conversion into HHC (hydrocracking) products. These reactions are favoured at higher temperatures owing to the endothermic character of the reactions involving the C–C bond cleavage. The hydrocracking reaction requires bifunctional catalysts consisting of a dispersed metal, where hydrogen molecules are activated, with acid sites in the vicinity, where the tetralin molecules are retained and where H₂ is spilled over from the metallic centres. This fact is noticeable at 350°C when the RuPPH catalyst, with greater acidity and higher metallic dispersion, gives a HHC product yield of 28.4%, whilst the RuPPH catalyst gives a HHC product yield of only 13.3%. The formation of naphthalene as dehydrogenation product is very low for both catalysts. In addition, the thiotolerance of the best catalyst was assessed with a feed containing dibenzothiophene (DBT), a sulphur-containing molecule, at concentrations of 300 and 600 ppm. This catalyst shows an excellent performance with 300 ppm of DBT after 6 h on stream.

Current stringent environmental regulations oblige to treat hydrogen sulphide (H₂S) emissions from petroleum refineries and gas plants. Claus and SuperClaus processes are the most commonly used but, due to thermodynamic limitations, a relevant percentage of H₂S is not converted to sulphur in the Claus process, and high concentrations of H₂S (2% vol) cannot be treated with the SuperClaus technology [42]. The selective oxidation of hydrogen sulphide by using oxygen from air is necessary [42, 43] to avoid the formation of SO₂ according to reaction (14.1):



Supported vanadium oxides using supports such as alumina or titania have been recently reported as catalysts for this oxidative process [44–46]. This is because vanadium-based catalysts are active and selective for the oxidation of H₂S to sulphur at relatively low temperatures [45, 46]. The nature of the vanadium species and the characteristics of the metal oxide support influence the catalytic performance of vanadium-containing catalysts. New catalytic systems for this oxidative process with high activity and stability at moderate temperatures and resistant to sulphidation with low selectivity to the formation of SO₂ are required. Following this reasoning, PPH materials containing structural vanadium oxide have been proposed. Solids with vanadium incorporated into the silica galleries have been synthesised using similar procedures as described previously. The Si/V molar ratio ranged between 5 and 25. Additionally, a material without silica galleries was synthesised using water or *n*-propanol as solvent so as to test the effect of the synthesis medium.

Figure 14.12 shows the variation of the H₂S conversion with time on stream (TOS) achieved over V-containing catalysts at 200°C. It may be seen that the conversion of H₂S increases with the vanadium content. In addition, relatively fast catalyst decay is observed for samples prepared in *n*-propanol with Si/V ratios between 25 and 5, whereas the loss of H₂S conversion with the time on stream is very low in

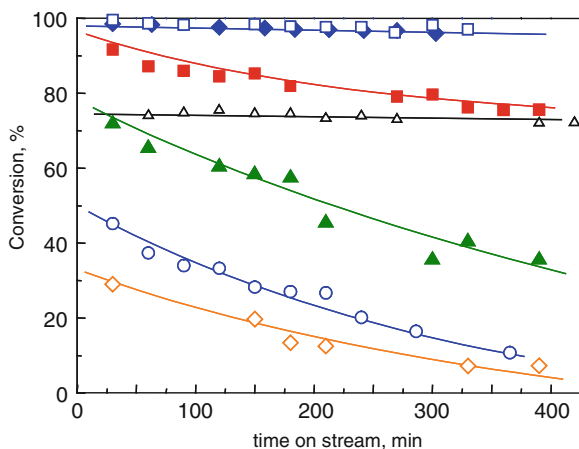


Fig. 14.12 Variation of the H_2S conversion with the time on stream (TOS) obtained over MZP-supported vanadium oxide catalysts. Reaction conditions: 0.1 g of catalyst; total flow of 130 ml/min; $\text{H}_2\text{S}/\text{air}/\text{He}$ molar ratio of 1.2/5.0/93.8 (i.e. $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ ratio of 1/0.9); $W/F = 31.2 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{h}/\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}$. Symbols: (\diamond) 0 V-MZP; (\bullet) 2 V-MZP; (\blacktriangle) 4 V-MZP; (\blacksquare) 8 V-MZP; (\square) 12 V-MZP; (\blacklozenge) 16 V-MZP; V_2O_5 (\triangle). Reproduced with permission from Elsevier

samples with lower Si/V ratio. This way, the H_2S conversion decreases from $\sim 95\%$ (at TOS of 5 min) to $\sim 87\%$ (at TOS of 800 min). According to these results, it can be concluded that both the catalytic activity and the catalyst stability are favoured on catalysts having V_2O_5 crystallites. A similar conclusion may be drawn from the catalytic results obtained over Vw-PPH and NT-PPH catalysts, although this depends on the accessible V sites.

On the other hand, the selectivity towards sulphur of $\sim 99\%$ is observed in all catalysts. However, note that SO_2 (with selectivities lower than 3%) is observed in the first minutes of the reaction. This is in agreement with previous results in which V-containing materials have been proposed as active and selective catalysts for the partial oxidation of H_2S to elemental sulphur.

The separation of olefin/paraffin mixtures is a subject of current interest, and several types of zeolites (NaX, ZSM-5) exchanged with Co(II), Cu(II) and Zn(II) have been tested [47, 48]. Other porous solids, such as $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO_2 , ion-exchanged or impregnated with monovalent cations, proved to be efficient for this separation process [49, 50]. MCM-41 ion exchanged with Cu(II) and Ag(I) [50], mesoporous Cu(II)- and Ag(I)-derivatised aluminosilicate materials [51], mesoporous Ag(I)-impregnated SBA-15 [52] and SBA-15 ion exchanged with Ag(I) and K^+ natural erionite [53] have also been used. In such cases, the idea is the separation of propylene/propene mixtures via π -complexation.

In addition to the adsorption of benzo thiophene reported above, an interesting potential application of PPH solids is the separation of gases. Recently, the adsorbents Cu^+ -PPH and Cu^{2+} -PPH were prepared starting from a silica-expanded zirconium phosphate heterostructure (PPH), which was subjected to ion exchange

with Cu(I) and Cu(II) salts [34]. The starting material, SiPPH, presented high acidity and irreversible chemisorption of the olefin, which increased with temperature. Unlike the support, the irreversible adsorption of the olefin on the Cu^+ -PPH and Cu^{2+} -PPH samples decreases with increasing temperature and disappears at 393 K, showing a very high selectivity towards propylene. The C_3H_8 adsorption in all the samples was always reversible. On the basis of the results of this study, both Cu^+ -PPH and Cu^{2+} -PPH samples can be efficiently applied in the separation of a $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ mixture at 393 K. Cu^+ -PPH would have the highest efficiency, because its capacity for C_3H_6 adsorption was higher than that for the Cu^{2+} -PPH sample.

Adsorption equilibrium and kinetic measurements of pure C_3H_6 and C_3H_8 in the three samples have been performed at different temperatures in the range between 273 and 393 K. A marked influence of Cu cations on the adsorption behaviour of the olefin was established. It was also established that the adsorption process of propylene in the support occurs by a mechanism similar to that of chemisorption, leading to a polymerisation reaction at 423 K. This is attributable to the high acidity of the adsorbent. Unlike the support, the irreversible adsorption of the olefin on the samples with Cu decreases with increasing temperature and disappears at 393 K, showing a high selectivity towards propylene.

Acknowledgements The authors gratefully acknowledge financial support from CICYT, Spain (NAN20004-09267-C01 and NAN2004-09267-C03-02). MDS thanks a fellowship from the Universidad Politécnica de Valencia. D.C.S. RMT would like to thank the Ministry of Science and Innovation (Spain) for the financial support under the Program Ramón y Cajal (RYC-2008-03387). Azevedo thanks CAPES, Brazil, for sponsoring a grant (1145/08-8) for visiting professor at UMA, Spain. AIM would like to thank the Ministry of Science and Innovation (Spain) for the financial support under the Program Juan de la Cierva (JCI-2009-05821).

References

1. Voge HH (1983) In: David BH, Hettinger WP (eds) *Heterogeneous catalysis, selected American histories*, ACS symposium series, no. 222. American Chemical Society, Washington, DC, p 235
2. Swift HE (1977) In: Burton JT, Garten RL (eds) *Advanced material in catalysis*. Academic, New York, NY, p 209
3. Occelli ML, Rennard RJ (1988) Hydrotreating catalysts containing pillared clays. *Catal Today* 2:309
4. Csicsery SM (1984) Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites* 4:202
5. Laszlo P (1986) Catalysis of organic reactions by inorganic solids. *Acc Chem Res* 19:121
6. Delaude L, Laszlo P, Smith K (1993) Heightened selectivity in aromatic nitrations and chlorinations by the use of solid supports and catalysts. *Acc Chem Res* 26:607
7. Vaughan DEW (1988) Pillared clays – a historical perspective. *Catal Today* 2:187
8. Vaughan DEW, Maher PK, Albers EW (1974) US Patent 3,838,037
9. Parthasarthy R, Vaughan DEW (1974) British Patent 1,483,466
10. Flessner U, Jones DJ, Rozière J, Zajac J, Storaro L, Lenarda M, Pavan M, Jiménez-López A, Rodríguez-Castellón E, Trombetta M, Busca G (2001) A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. *J Mol Catal A* 168:247
11. Narayanan BN, Sugunan S (2006) Selective formation of cumene on pillared clays by isopropylation of benzene. *React Kinet Catal Lett* 89:45

12. Storaro L, Ganzerla R, Lenarda M, Zanoni R, Jiménez López A, Olivera-Pastor P, Rodríguez Castellón E (1997) Catalytic behavior of chromia and chromium-doped alumina pillared clay materials for the vapor phase deep oxidation of chlorinated hydrocarbons. *J Mol Catal A* 115:329
13. Storaro L, Ganzerla R, Lenarda M, Zanoni R (1995) Vapour phase deep oxidation of chlorinated hydrocarbons catalyzed by pillared bentonites. *J Mol Catal A* 97:139
14. Mitchell IV (ed) (1990) Pillared layered structures: current trends and applications. Elsevier, London
15. Jiménez-López A, Maza-Rodríguez J, Rodríguez-Castellón E, Olivera-Pastor P (1996) Mixed alumina chromia pillared layered α -zirconium phosphate materials: acidity and catalytic behaviour for isopropyl alcohol decomposition. *J Mol Catal A* 108:175
16. Pérez-Reina FJ, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A (1999) Dehydrogenation of propane over chromia-pillared zirconium phosphate catalysts. *Langmuir* 15:8421
17. Mérida-Robles J, Olivera-Pastor P, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A (1997) Fluorinated alumina pillared α -zirconium phosphates as supports for metallic nickel catalysts. *J Catal* 169:317
18. Mérida-Robles J, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A (1999) Characterization of Ni, Mo and Ni–Mo catalysts supported on alumina-pillared α -zirconium phosphate and reactivity for the thiophene HDS reaction. *J Mol Catal A* 145:169
19. Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS (1992) Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359:710
20. (a) Corma A (1997) From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem Rev* 97:2373; (b) Ciesla U, Schüth F (1999) Ordered mesoporous materials. *Micropor Mesopor Mater* 27:131
21. Galarneau A, Barodawalla A, Pinnavaia TJ (1995) Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis. *Nature* 374:529
22. Jiménez-Jiménez J, Maireles-Torres P, Olivera-Pastor P, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A (1997) Sol–Gel synthesis of dodecyltrimethylammonium-expanded zirconium phosphate and its application to the preparation of acidic porous oligomeric gallium(III)-exchanged materials. *Langmuir* 13:2857
23. Jiménez-Jiménez J, Rubio-Alonso M, Eliche Quesada D, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A (2005) Synthesis and characterisation of acid mesoporous phosphate heterostructure (PPH) materials. *J Mater Chem* 15:3466
24. Jones DJ, Jiménez-Jiménez J, Jiménez-López A, Maireles-Torres P, Olivera-Pastor P, Rodríguez-Castellón E, Rozière J (1997) Surface characterisation of zirconium-doped mesoporous silica. *Chem Commun* 431
25. Corma A, Navarro MT, Pérez-Pariente J (1994) Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. *J Chem Soc Chem Commun* 147
26. Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A, Maireles-Torres P, Jones DJ, Rozière J, Trombetta M, Lenarda M, Storaro L (2003) Textural and structural properties and surface acidity characterization of mesoporous silica-zirconia molecular sieves. *J Solid State Chem* 175:159
27. Eliche-Quesada D, Mérida-Robles JM, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A (2005) Ru, Os and Ru–Os supported on mesoporous silica doped with zirconium as mild thio-tolerant catalysts in the hydrogenation and hydrogenolysis/hydrocracking of tetralin. *Appl Catal A* 279:209
28. Cagnoli MV, Casuscelli SG, Alvarez AM, Bengoa JF, Gallegos NG, Samaniego NM, Crivello ME, Ghione GE, Pérez CF, Herrero ER, Marchetti SG (2005) “Clean” limonene epoxidation using Ti-MCM-41 catalyst. *Appl Catal A* 287:227
29. Jiménez-Jiménez J, Rubio-Alonso M, Eliche-Quesada D, Rodríguez Castellón E, Jiménez-López A (2006) Synthesis and characterization of mixed silica/zirconia and silica/titania porous phosphate heterostructures (PPH). *J Phys Chem Solids* 67:1007

30. Soriano MD, Jiménez-Jiménez J, Concepción P, Jiménez-López A, Rodríguez-Castellón E, López Nieto JM (2010) Vanadium oxide-porous phosphate heterostructure catalysts for the selective oxidation of H₂S to sulphur. *Solid State Sci* 12:996
31. Alov N, Kutsko D, Spirovová I, Bastl Z (2006) XPS study of vanadium surface oxidation by oxygen ion bombardment. *Surf Sci* 600:1628
32. Wachs IE, Deo G, Wenchuysen B, Andreini MA, Vuurman MA, De Boer M, Amiridis MD (1996) Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over supported vanadia catalysts. *J Catal* 161:211
33. Piazuelo R, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-Jiménez J, Jiménez-López A, Benavente J (2008) Chemical surface and electrochemical characterization of zirconium phosphate heterostructures. *Micropor Mesopor Mater* 115:23
34. Aguilar-Armenta G, Patino-Iglesias ME, Jiménez-Jiménez J, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A (2006) Application of porous phosphate heterostructure materials for gas separation. *Langmuir* 22:1260
35. Wang Y, Yang RT, Heinzel JM (2008) Desulfurization of jet fuel by π -complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials. *Chem Eng Sci* 63:356
36. Gutierrez-Alejandre A, Larrubia MA, Ramirez J, Busca G (2006) FT-IR evidence of the interaction of benzothiophene with the hydroxyl groups of H-MFI and H-MOR zeolites. *Vibr Spectr* 41:42
37. Moreno-Tost R, Oliveira ML, Eliche-Quesada D, Jiménez-Jiménez J, Jiménez-López A, Rodríguez-Castellón E (2008) Evaluation of Cu-PPHs as active catalysts for the SCR process to control NO_x emissions from heavy duty diesel vehicles. *Chemosphere* 72:608
38. Eliche-Quesada D, Macías-Ortiz MI, Jiménez-Jiménez J, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A (2006) Catalysts based on Ru/mesoporous phosphate heterostructures (PPH) for hydrotreating of aromatic hydrocarbons. *J Mol Catal A* 255:41
39. Soriano MD, Jiménez-Jiménez J, Concepción P, Jiménez-López A, Rodríguez-Castellón E, López Nieto JM (2009) Selective oxidation of H₂S to sulfur over vanadia supported on mesoporous zirconium phosphate heterostructure. *Appl Catal B Environ* 92:271
40. Karonis D, Lois E, Stournas S, Zannikos F (1998) Correlations of exhaust emissions from a diesel engine with diesel fuel properties. *Energy Fuels* 12:230
41. Cooper BH, Donnis BBL (1996) Aromatic saturation of distillates: an overview. *Appl Catal A* 137:203
42. Pieplu A, Saur O, Lavalley JC (1998) Claus catalysis and H₂S selective oxidation. *Catal Rev Sci Eng* 40:409
43. Uhm JH, Shin MY, Zhidong J, Chung JS (1999) Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over chromium oxide catalysts. *Appl Catal B* 22:293; Yasyerly S, Dogu G, Dogu T (2006) Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce–V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique. *Catal Today* 117:271
44. Bineesh KV, Cho DR, Kim SY, Jermy BR, Park DW (2008) Vanadia-doped titania-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S. *Catal Commun* 9:2040
45. Li KT, Huang CH (2006) Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over LaVO₄ catalyst: promotional effect of antimony oxide addition. *Ind Eng Chem Res* 45:7096
46. Park DW, Byung BH, Ju WD, Kim MI, Kim KH, Woo HC (2005) Selective oxidation of hydrogen sulfide containing excess water and ammonia over Bi–V–Sb–O catalysts. *Korean J Chem Eng* 22:190
47. Corma A, Rey F, Rius J, Sabater MJ, Valencia S (2004) Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature* 431:287
48. Khelifa A, Derriche Z, Bengueddach A (1999) Adsorption of propene on NaX zeolite exchanged with Zn²⁺ and Cu²⁺. *Appl Catal A* 178:61
49. Masuda T, Okubo Y, Mukai SR, Kawase M, Hashimoto K, Shichi A, Satsuma A, Hattori T, Kiyozumi Y (2001) Effective diffusivities of lighter hydrocarbons in Cu- and Co-MFI-type zeolite catalysts. *Chem Eng Sci* 56:889

50. Blas FJ, Vega LF, Gubbins KE (1998) Modeling new adsorbents for ethylene/ethane separations by adsorption via π -complexation. *Fluid Phase Equilib* 150–151:117
51. Kargol M, Zajac J, Jones DJ, Steriotis Th, Rozière J, Vitse P (2004) Porous silica materials derivatized with Cu and Ag cations for selective propene–propane adsorption from the gas phase: aluminosilicate ion-exchanged monoliths. *Chem Mater* 16:3911
52. Grande C, Araújo JDP, Cavenati S, Firpo N, Basaldella E, Rodrigues AE (2004) New π -complexation adsorbents for propane–propylene separation. *Langmuir* 20:5291
53. Aguliar-Armenta G, Patino-Iglesias ME (2002) Adsorption equilibria and kinetics of propylene and propane on natural erionite and on erionite exchanged with K^+ and Ag^+ . *Langmuir* 18:7456

